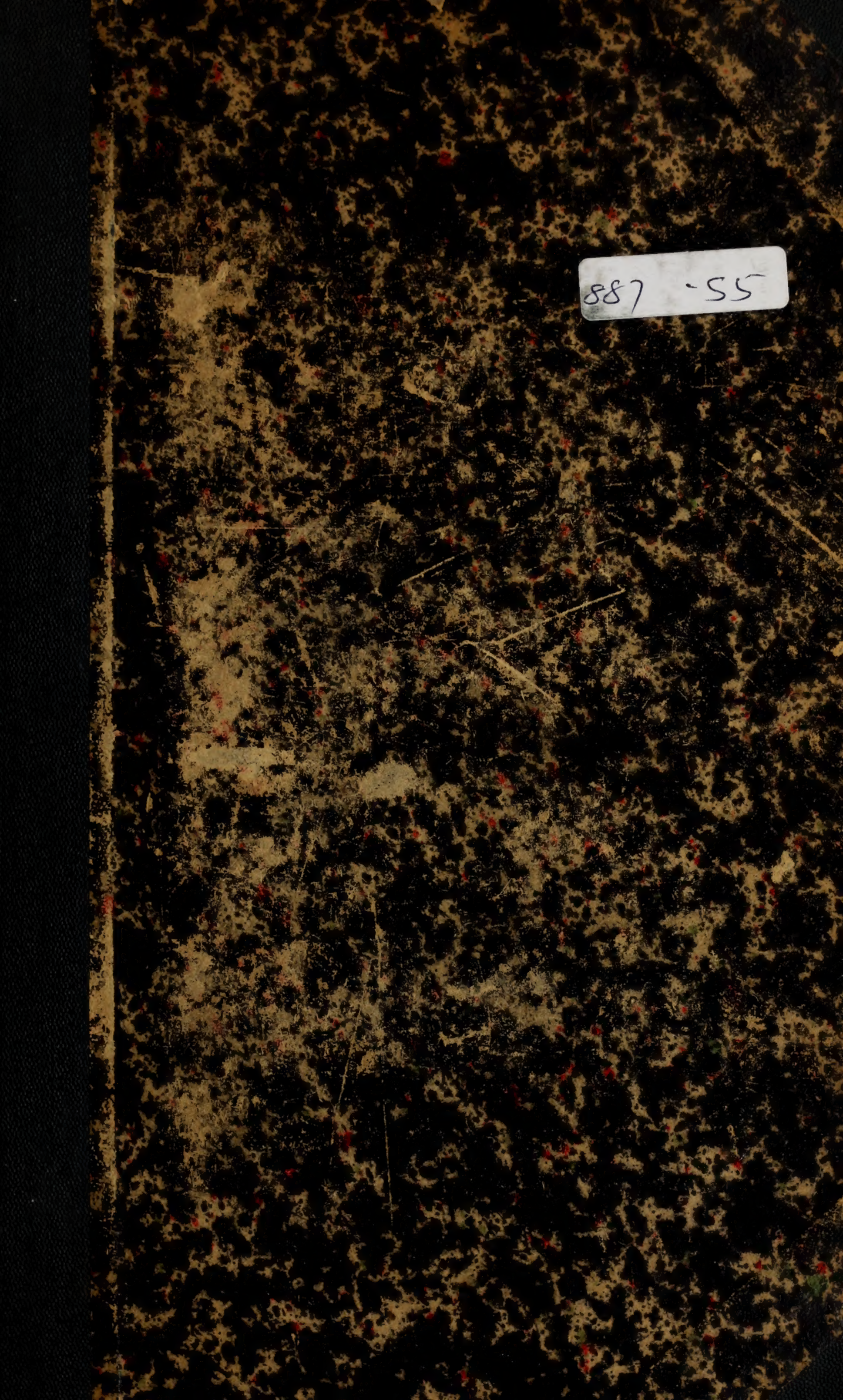
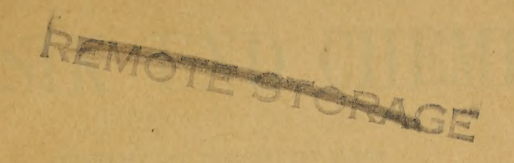

887 ·55



ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XXXIV.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXXIV.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1888.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

Neue Folge. Band XXXIV.

Fünftes Heft.

Geschlossen am 15. März 1888.

Sechstes Heft.

Geschlossen am 15. April 1887.

Siebentes Heft.

Geschlossen am 15. Mai 1888.

Achtes (a) Heft.

Geschlossen am 20. Mai 1888.

Achtes (b) Heft.

Geschlossen am 15. Juni 1888.

Nachweis zu den Figurentafeln.

1888. ANNALEN № 5.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXIV.

I. *Einige Versuche über die Absorption von Gasen durch grauen vulkanisirten Kautschuk; von G. Hüfner.*

In Bd. 8 dieser Annalen (p. 29—52) hat Wroblewski neben anderen eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, die er zum Zwecke einer genauen Bestimmung der Absorptionscoëfficienten verschiedener Gase für den rothen vulkanisirten Kautschuk unternommen. Er gibt an, das von ihm benutzte Material sei schon vor $4^1/_2$ Jahren angeschafft gewesen; es habe sein frisches Aussehen vollständig und den dem frischen Kautschuk eigenthümlichen Geruch in beträchtlichem Grade verloren gehabt. Das specifische Gewicht eines mit Wasser ausgekochten Stückes habe — im Mittel aus zwei Bestimmungen — 1,02685 bei 15^0 betragen. Die von ihm untersuchten Gase waren Stickoxydul, Kohlensäure, Wasserstoff und atmosphärische Luft, und die einzelnen Temperaturen, bei welchen die Absorption jedesmal vor sich ging, bewegten sich zwischen 0^0 und 20^0.

Wroblewski hat nun gefunden, dass bei 0^0 der Absorptionscoëfficient des Stickoxyduls für rothen Kautschuk etwa 1,5 mal grösser als derjenige der Kohlensäure, 32 mal grösser als derjenige der Luft und etwa 95 mal grösser als derjenige des Wasserstoffes ist, und hat aus seinen Versuchsdaten ferner den Schluss abgeleitet, dass mit wachsender Temperatur die Absorption bei Stickoxydul und Kohlensäure ab-, bei Luft und Wasserstoff dagegen zunähme, und dass endlich die Absorptionscoëfficienten in allen vier Fällen lineare Functionen der Temperatur seien. Seine Interpolationsformeln sind folgende:

$\alpha_\vartheta = 1{,}9561 - 0{,}026\,649\ \vartheta$ für Stickoxydul,
" $= 1{,}2779 - 0{,}015\,757\ \vartheta$ " Kohlensäure,
" $= 0{,}02050 + 0{,}004\,071\,4\ \vartheta$ " Wasserstoff,
" $= 0{,}06075 + 0{,}003\,757\ \vartheta$ " Luft.

Ich habe aus praktischen Gründen seit einem Jahre eine Reihe ähnlicher Beobachtungen wie Wroblewski über das Verhalten des Kautschuks gegen Gase angestellt; allein ich habe dazu eine Kautschuksorte gewählt, die man täglich zum Verschliessen von Gefässen verwendet, nämlich solide Stopfen aus grauem vulkanisirten Kautschuk.[1]) Dieselben waren noch frisch, ziemlich weich und bei Zimmertemperatur leichter als Wasser. Ihr specifisches Gewicht betrug, nachdem man sie eine halbe Stunde lang mit destillirtem Wasser gekocht und dann rasch in kaltem Wasser abgekühlt hatte, bei 0° 1,0084, bei 21° dagegen 0,9965. Es berechnet sich daraus, wenn man die Ausdehnung während dieses Intervalles als genau der Temperatur proportional annimmt, der sehr bedeutende Ausdehnungscoëfficient meiner Kautschuksorte von 0,0006 für den einzelnen Grad.

Zu den Absorptionsversuchen diente ein Apparat, der früher schon zu einem ähnlichen Zwecke benutzt und auch bereits in diesen Annalen[2]) beschrieben worden ist. Derselbe war diesesmal aber insofern abgeändert, als an das freie Ende des im rechten Winkel gebogenen, mit der äusseren Luft communicirenden Manometerschenkels eine etwas weitere, auf der dem Apparate abgekehrten Seite mit einem dicht schliessenden Hahne versehene Röhre angeschliffen worden, die sich für jeden einzelnen Versuch von neuem mit Phosphorsäureanhydrid beschicken liess.

Durch diese Röhre strich sowohl die Luft, die vor Anfang des Versuches mittelst der Luftpumpe aus dem Apparate gesaugt, wie dasjenige Gas, welches jedesmal in ihn hineingeleitet ward. Da sie sich an ihrem freien Ende durch einen Hahn verschliessen lässt, so war es namentlich möglich, den

---

1) Dieselben sind durch einen hiesigen Mechanikus aus der Strassburger Gummiwarenfabrik von Neddermann bezogen.

2) G. Hüfner, Wied. Ann. **16.** p. 267 ff. 1882; vgl. namentlich Taf. III. Fig. 7.

evacuirten Apparat sammt Kautschuk mehrere Tage lang der austrocknenden Wirkung des Anhydrids zu überlassen. Ich habe in den folgenden Versuchen den evacuirten Kautschuk nur mit ganz trockenen Gasen zusammengebracht, weil er selber hygroskopisch ist und somit zu der Besorgniss Veranlassung gab, er werde nicht blos den Druck des Gases, sondern auch die Spannung des Wasserdampfes in uncontrolirbarer Weise verändern.

Die von mir untersuchten Gase sind atmosphärische Luft, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff.

Der Stickstoff wurde aus gleichen Theilen Natriumnitrit, Ammoniumnitrat und Kaliumbichromat und aus drei Theilen Wasser bereitet, darauf noch über glühendes Kupfer und zuletzt in ein Quecksilbergasometer eingeleitet; die Kohlensäure wurde aus Kreide mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt und gleichfalls in einem Quecksilbergasometer aufgefangen; der Wasserstoff endlich ward mit arsenfreiem Zink aus verdünnter reiner Schwefelsäure entwickelt, mit Kaliumpermanganat und Natronlauge gewaschen und ebenso wie die anderen Gase aufgesammelt. — Die Kautschukstopfen wurden unmittelbar vor der Einführung in den Apparat jedesmal eine halbe Stunde lang mit Wasser ausgekocht und dann rasch abgetrocknet; im Apparate selber aber wurden sie, wie vorhin schon bemerkt, vor Zulassung des Gases erst noch mehrere Tage lang in einem mit Phosphorsäureanhydrid getrockneten Vacuum erhalten. Auch das Quecksilber für das Manometer war vor dem Einbringen tagelang über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt worden. Um eine absolute Trockenheit herzustellen, wäre freilich nach Bunsen's Beobachtungen[1]) die Anwendung eines solchen Trockenmittels allein nicht genügend; vielmehr müsste sie noch durch eine Erhöhung der Temperatur der Glaswände auf etwa 503^0 unterstützt werden, weil erst bei dieser Temperatur die capillare Wasserschicht, welche die Glasflächen auch in einem scheinbar trockenen Raume noch gleichmässig bedeckt, sich beseitigen lässt. Bei Versuchen mit Kohlensäure würde dieser Umstand nach

1) Siehe Bunsen's bedeutungsvolle Untersuchungen in Wied. Ann. **24.** p. 327. 1885.

Bunsen[1]) sehr wesentlich in Betracht kommen; indessen nur bei grossen Oberflächen, welche mindestens 100 qcm überschreiten.[2]) So gross aber sind etwa die inneren freien Oberflächen meiner Absorptiometer, und Unterschiede von 0,1 ccm Gas liegen, wie sich nachher zeigen wird, bei einem Gesammtvolumen von ungefähr 67 ccm noch innerhalb der durch andere Umstände bedingten Schwankungen dieses Volumens.

Wenn ein Gas geprüft werden sollte, von welchem von vornherein nur ein kleiner Absorptionscoëfficient erwartet werden konnte, wie Wasserstoff, Luft oder gar Stickstoff, so wurden grössere Kautschukstopfen oder mehrere von einem Gesammtgewichte von ca. 40 g angewandt; für Versuche mit Kohlensäure dagegen genügten schon 6—7 g. Diesen ungleichen Kautschukmassen entsprechend, wurden in den bezüglichen Versuchen zwei verschiedene, d. h. verschieden grosse Kautschukrecipienten tragende, Absorptiometer benutzt, welche beide von Franz Müller in Bonn verfertigt und mit vortrefflichen Hähnen versehen waren.

Bei der Wahl solider Stopfen mit der verhältnissmässig geringen Oberfläche mussten die Zeiten, während welcher die Absorption von statten ging, begreiflicherweise ziemlich gross ausfallen; und da doch gleichzeitig auch der Einfluss der Temperatur studirt werden sollte, die für die jeweilige Absorptionsgrösse gültige Temperatur aber immer nur die Mitteltemperatur eines oder mehrerer Tage sein konnte, so mussten, wollte man die Absorptionscoëfficienten für hinlänglich verschiedene Temperaturen feststellen, die Versuche mit je einem Gase stets über mehrere Monate ausgedehnt werden.

Ich gebe die erhaltenen Resultate ohne weiteres in einer Reihe von Tabellen, zu deren Erläuterung Folgendes vorausgeschickt sei.

V bedeutet das Anfangsvolumen des Gases; in der mit V' überschriebenen Spalte finden sich die nach erfolgter

1) Bunsen, l. c, p. 346. 347.

2) Betrüge die Dicke der Wasserschicht nur 0,000 004 84 mm, so würde bei einer Temperatur von etwa 18° eine Glasfläche von 100 qcm innerhalb 40 Tagen etwa 0,1 ccm Kohlensäure absorbiren.

Absorption übrig bleibenden Volumina, ebenso wie V reducirt auf 0^0 und 760 mm Druck; ϑ bezeichnet die Beobachtungstemperatur und v_ϑ das Volumen des Kautschuks, berechnet für die nebenstehende Temperatur. Der Absorptionscoëfficient α_ϑ ist, wo er überhaupt berechnet werden konnte, im Bunsen'schen Sinne genommen.

Versuche mit atmosphärischer Luft.

Gewicht des Kautschukstopfens = 40,8592 g, Volumen desselben bei 0^0 = 40,519 ccm.

Beobachtungstage	V	ϑ	v_ϑ	V'	$V - V'$
28. Februar .	66,37	10,8°	—	—	—
7. März . .	—	8,1	40,716	65,41	0,96
12. „ . .	—	8,9	40,735	65,24	1,13
14. „ . .	—	4,9	40,637	64,84	1,53
30. „ . .	—	8,8	40,735	64,19	2,18
19. April . .	—	9,0	40,738	63,24	3,13
6. Mai . . .	—	15,0	40,884	61,37	5,00
6. Juni . .	—	19,8	41,002	60,65	5,72
27. „ . .	—	23,8	41,099	59,38	6,99
8. Juli . . .	—	22,3	41,062	58,60	7,77
2. August . .	—	25,7	41,144	57,55	8,82
9. September	—	19,0	40,981	55,81	10,56

Man sieht, dass die Absorption länger als sechs volle Monate hindurch trotz wechselnder Temperatur continuirlich und auch — namentlich gegen das Ende der Beobachtungsreihe hin — ziemlich gleichmässig weiter schritt, und man wird fragen, weshalb ich nun plötzlich die Beobachtungsreihe abbrach, ohne das Ende der Absorption abzuwarten. Ich that es, weil ich am letzten Beobachtungstage ganz kleine Flüssigkeitströpfchen wahrnahm, die sich im Innern der Absorptiometerkugel an der ursprünglich ganz trockenen Glaswand angesetzt hatten.

Diese Beobachtung, sowie die zwar langsame, dafür aber ziemlich gleichmässig geschehende Abnahme des ursprünglichen Gasvolumens machten es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass hier nicht eine blos physikalische Absorption vorlag, sondern ein minder einfacher Vorgang, ich meine eine

Absorption, die durch einen chemischen Process, und zwar jedenfalls durch einen Oxydationsprocess, complicirt war. Die Versuchsreihe begann mit einem Partialdrucke des Sauerstoffs = 130 mm und schloss mit einem solchen von 32 mm; trotzdem und trotz der steigenden Temperatur war die Geschwindigkeit der Volumenabnahme bis zum letzten Beobachtungstage annähernd die gleiche geblieben. Das ergibt sich aus folgender Tabelle, in welcher t das zwischen je zwei Beobachtungsterminen liegende Zeitintervall nach Tagen, Δ den dem zugehörigen t entsprechenden Zuwachs von $V - V'$, und Δ / t die während des bezüglichen Intervalles täglich absorbirte Sauerstoffmenge bedeutet.

Beobachtungstage	$V - V'$	t	Δ	$\frac{\Delta}{t}$
28. Februar .	—	—	—	—
7. März . .	0,96	7	0,96	0,137
12. „ . .	1,13	5	0,17	0,034
14. „ . .	1,53	2	0,40	0,200
30. „ . .	2,18	16	0,65	0,041
19. April . .	3,13	20	0,95	0,047
6. Mai . .	5,00	17	1,87	0,110
6. Juni . .	5,72	31	0,72	0,023
27. „ . .	6,99	21	1,27	0,060
8. Juli . .	7,77	11	0,78	0,071
2. August . .	8,82	25	1,05	0,042
9. September	10,56	38	1,74	0,046
			Mittel =	0,074

Von einigen grösseren Abweichungen abgesehen, deren Erklärung gewiss nur in dem besonderen Aggregatzustande des Absorptionsmittels zu suchen ist, betrug die täglich verschwundene Sauerstoffmenge im Mittel 0,074 ccm.

Dass die beobachtete Abnahme des ursprünglichen Luftvolumens in der That nur auf Kosten des in diesem enthaltenen Sauerstoffs erfolgt sein konnte, zeigt eine zweite Versuchsreihe, die ziemlich gleichzeitig mit und neben der ersteren mit reinem Stickgase angestellt wurde.

Versuchsreihe mit Stickstoff.

Angewandt ein grosser und zwei kleinere Stopfen; Gesammtgewicht = 39,9787 g.

Beobachtungstage	V	ϑ	v_ϑ	V'
6. Mai . .	66,81	18,6°	—	—
26. „ . .	—	15,8	40,092	66,65
27. Juni . .	—	23,8	40,282	66,89
8. Juli . .	—	22,6	40,254	66,79
11. „ . .	—	24,3	40,294	66,99
16. „ . .	—	24,6	40,301	66,89
2. August .	—	25,7	40,328	66,91

Zieht man aus allen einzelnen Werthen für V' das Mittel, so resultirt die Zahl 66,85, welche mit dem Anfangsvolumen so gut wie identisch ist. Vorstehende Versuchsreihe kann jedenfalls soviel lehren, dass das Material, aus welchem die gewöhnlichen grauen Kautschukstopfen bestehen, bei einer mittleren Temperatur von 23° und innerhalb eines Zeitraumes von 3 Monaten keine messbaren Mengen von Stickgas aus der Atmosphäre zu absorbiren vermag.

Erst als ich sah, dass der graue vulkanisirte Kautschuk sich gegen atmosphärische Luft ganz anders verhält, als der von Wroblewski untersuchte rothe, prüfte ich auch noch sein Verhalten gegen Kohlensäure und gegen Wasserstoff.

Ich lasse zunächst die Versuche mit Kohlensäure folgen.

Versuche mit Kohlensäure.

Angewandt drei kleine Stopfen, deren Gesammtgewicht = 6,933 g.

Tabelle I.

Beobachtungstage	V	ϑ	v_ϑ	V'	$V-V'$
4. October	105,44	13,8°	—	—	—
7. „	—	13,8	6,931	100,91	4,53
8. „	—	13,6	6,931	100,64	4,80
11. „	—	14,5	6,934	100,68	4,76
15. „	—	11,0	6,919	100,44	5,00
22. „	—	11,4	6,921	100,34	5,10
26. „	—	7,8	6,901	99,71	5,73
28. December	—	−0,8	6,874	98,97	6,65
29. „	—	−2,2	6,865	98,50	6,94
7. Januar	—	+3,6	6,889	98,89	6,55

Tabelle II.

$V-V'$	Δ	t	Δ/t	$V-V'$	Δ	t	Δ/t
4,53	4,53	3	1,51	5,73	0,63	4	0,16
4,80	0,27	1	0,09	6,65	0,92	2	0,46
4,76	—0,04	3	—0,01	6,94	0,29	1	0,29
5,00	+0,24	4	+0,06	6,55	—0,39	9	—0,04
5,10	0,10	7	0,01				

In dem Verhalten der Kohlensäure gegenüber dem Kautschuk offenbaren sich nun, wie man sieht, ganz die normalen Absorptionserscheinungen. Die Absorption erreicht rasch ihr Ende und zeigt sich andererseits deutlich abhängig von der Temperatur, in dem gewöhnlichen Sinne, dass die absorbirte Gasmenge wächst, wenn jene abnimmt, und umgekehrt.

Nimmt man das Temperaturmittel bis zu der am 11. October erfolgten Beobachtung, wo V' stationär geworden, $= 13{,}9^0$, und das bis dahin absorbirte Gasvolumen $V - V'$ $= (4{,}80 + 4{,}76)/2 = 4{,}78$ an, so wird der Absorptionscoëfficient für diese Temperatur $= 0{,}6898$; und wenn man dasselbe mit den an den beiden folgenden Beobachtungstagen gesammelten Daten thut, so erhält man für die Mitteltemperatur $11{,}2^0$ den Absorptionscoëfficienten $= 0{,}7298$. Folgende kleine Tabelle gibt diese, sowie die für die übrigen Beobachtungstemperaturen gefundenen Absorptionscoëfficienten übersichtlich zusammengestellt.

ϑ =	13,9⁰	11,2⁰	7,8	3,6⁰	—0,8	—2,2⁰
α =	0,6898	0,7298	0,8304	0,9508	0,9674	1,0109.

Zu den Versuchen mit Wasserstoff diente wiederum ein grosser Stopfen von 40,8592 g Gewicht.

Versuche mit Wasserstoff.

Beobachtungstage	ϑ	v_ϑ	V	V'
13. October	12,6⁰	—	67,29	—
15. "	11,0	40,786	—	67,38
22. "	11,4	40,796	—	67,48
26. "	7,8	40,709	—	67,56
28. December	—0,8	40,519	—	67,37
29. "	—2,2	40,466	—	67,28
7. Januar	+3,6	40,606	—	67,47

Das Mittel aller Werthe von V und V' beträgt hiernach 67,40. Also konnte auch in dieser Versuchsreihe eine Gasabsorption nicht nachgewiesen werden. Wroblewski fand allerdings bei seinen Versuchen mit rothem Kautschuk eine ziemlich merkliche Absorption von Wasserstoffgas und meint auch annehmen zu dürfen, dass der Absorptionscoëfficient sowohl dieses Gases, wie derjenige der atmosphärischen Luft, für seinen Kautschuk mit zunehmender Temperatur gleichfalls zunähme. Dieses Verhalten wäre in der That sehr auffallend. Ich kann indessen nicht ganz den Verdacht unterdrücken, dass Wroblewski's Befund mit der Anwendung feuchter Gase zusammengehangen habe. In der That könnte Wroblewski, da er sein Gas ursprünglich in feuchtem Zustande mass, der Kautschuk aber hygroskopisch ist, die Tension des Wasserdampfes nach erfolgter Gasabsorption leicht höher geschätzt haben, als sie in Wirklichkeit war; dieser Fehler musste aber um so grösser und damit der berechnete Druck des restirenden Gases selber, ebenso wie sein auf 0^0 und 760 mm berechnetes Volumen, um so kleiner ausfallen, je höher die Temperatur. — Auch an die „capillare Absorption“ Bunsen's könnte man hier wieder denken, weil dieselbe mit wachsender Temperatur innerhalb gewisser Grenzen zunimmt; allein gerade über das Verhalten des Wasserstoffs ist in dieser Beziehung noch gar nichts bekannt.

Weitere Versuche über das Verhalten der mir vorliegenden Kautschuksorte gegen Gase anzustellen, schien mir zwecklos, weil das Material sich ja allmählich beim Liegen an der Luft (Oxydation) verändert, und weil ein vergleichender Blick auf Wroblewski's und meine eigenen Versuchsresultate lehrt, dass — was freilich von vornherein zu vermuthen war — der Absorptionscoëfficient eines und desselben Gases für die verschiedenen Sorten des vulkanisirten Kautschuks ein gar verschiedener sein kann. Ich habe es deshalb auch unterlassen, für den Absorptionscoëfficienten der Kohlensäure eine genaue Interpolationsformel herauszurechnen.

Die Resultate vorliegender kleinen Untersuchung sind somit kurz zusammengefasst folgende:

1. Innerhalb der Temperaturen 5—25° gibt es überhaupt keinen bestimmten Absorptionscoëfficienten der atmosphärischen Luft für (den von mir untersuchten) grauen vulkanisirten Kautschuk. Die scheinbare Absorption derselben durch diesen ist wesentlich zurückzuführen auf eine bei jeder der genannten Temperaturen ununterbrochen fortgehende Aufnahme von Sauerstoff, der seinerseits höchstwahrscheinlich zur allmählichen Oxydation der Kautschukmasse verbraucht wird.

2. Innerhalb der Temperaturen von 15—25° werden vom grauen vulkanisirten Kautschuk keine messbaren Mengen gasförmigen Stickstoffs absorbirt.

3. Von trockener Kohlensäure absorbirt grauer vulkanisirter Kautschuk bei einer ungefähr 2° unter Null liegenden Temperatur etwa sein gleiches Volumen. Der specifische Absorptionscoëfficient derselben nimmt ab bei wachsender Temperatur.

4. Wie gegen Stickstoff, so verhält sich der graue vulkanisirte Kautschuk innerhalb des Temperaturintervalles von 2° unter Null bis 13° darüber auch gegen Wasserstoff indifferent. Selbst nach Verlauf von 3 Monaten ist noch keine Gasabsorption nachzuweisen.

Tübingen, den 31. Januar 1888.

II. *Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlensäure; von Ad. Blümcke.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1—2.)

In der vorliegenden Arbeit habe ich die bereits früher mitgetheilte Methode zur Ermittelung von specifischen Gewichten auf Mischungen von schwefliger Säure und Kohlensäure angewendet.

Die in der letzten Arbeit[1]) angegebenen Werthe für die

1) Blümcke, Wied. Ann. **30.** p. 243. 1887.

specifischen Gewichte der Kohlensäure zeigten namentlich bei höheren Temperaturen Abweichungen von den von Cailletet und Mathias[1]) erhaltenen.

Der Grund dieser Abweichung war erstens, dass die von mir benutzte Kohlensäure nicht rein war, und habe ich wohl die hauptsächlichste Beimengung selber veranlasst, indem bei den Versuchen den Alkoholdämpfen Gelegenheit geboten war, in die Kohlensäureflasche überzugehen. Dann aber hatte ich den Fehler begangen, die Drucke, bei denen die specifischen Gewichte gemessen wurden, nicht zu controliren. Ich verband nun bei den neuen Versuchen das den Schwimmer enthaltende Rohr mit einem Manometer, und es zeigte sich, dass beim Erwärmen der Kohlensäure bis nahe an 30° C. dieselbe sich so ausdehnte, dass es nöthig wurde, einen beträchtlichen Theil ausströmen zu lassen, um zu verhüten, dass der ganze Apparat nur mit Flüssigkeit gefüllt war. Anfänglich benutzte ich ein Metallmanometer; allein dasselbe machte so schwankende Angaben, dass ich es späterhin durch ein Luftmanometer von hinreichender Empfindlichkeit ersetzte. Um die Temperaturbestimmungen möglichst einwandfrei zu machen, wurde das Wasser des Bades durch zwei mittelst einer Turbine getriebene Rührer in lebhafte Bewegung versetzt und das Thermometer im Rohre erst dann abgelesen, nachdem es eine halbe Stunde constant gewesen und mit dem im Bade gleiche Temperatur angezeigt hatte.

Von dem Uebelstande, welchen die Unkenntniss der Brechungsverhältnisse mit sich bringt, befreite ich mich, indem ich mehrere Versuchsreihen anstellte, bei denen der Spiegel des Schwimmers eine andere Neigung erhielt. Da bei senkrechter Spiegelstellung die anzubringende Correctur gleich Null ist, so lässt sich die einer anderen Stellung entsprechende in der gleichen Flüssigkeit unmittelbar finden, und zwar mit beliebiger Genauigkeit. Die Correctur für die Zusammendrückung des Schwimmers vernachlässigte ich, da sie ausserhalb des Bereichs der mitgetheilten Decimalstellen fällt.

---

1) Cailletet u. Mathias, Journ. de Phys. (2) 5. p. 549. 1886.

Als Vergleichsflüssigkeit benutzte ich für die Kohlensäure Aether, Benzin und Petroläther (spec. Gew. bei 15° C. 0,653). Die specifischen Gewichte, welche kleiner sind als letzteres, sind durch Extrapolation erhalten und können folglich kein volles Vertrauen beanspruchen, zumal die Aenderung der Dichte der Kohlensäure in der Nähe der kritischen Temperatur eine ganz bedeutende ist.

Als Vergleichsflüssigkeiten für die schweflige Säure und die Gemische dienten Mischungen von Chloroform und Aethylalkohol.

Die schweflige Säure war aus der Fabrik für chemische Producte in Thann i. E. bezogen worden Dieselbe hatte direct nach dem Einfüllen in den Apparat eine gelblichgrüne Färbung und dunkelte später noch nach; wahrscheinlich löste sich dabei eine geringe Menge des Schwefels der Kautschukringe, womit das Gefäss abgedichtet war. Die folgende Tabelle enthält die specifischen Gewichte der Kohlensäure und der schwefligen Säure.

CO_2						SO_2		
Temp.	Cailletet u. Mathias	frühere Arbeit	erste Flasche	zweite Flasche		Temp.	Cailletet u. Mathias	
				erste Füllung	zweite Füllung			
0	0,912	0,934	0,927	0,923	0,919	0	1,434	1,439
10	0,842	0,881	0,853	0,855	0,849	20	1,379	1,386
20	0,751	0,814	0,755	0,752	0,757	30	1,351	1,360
30	0,530	—	0,543	0,556	0,549	35	1,337	1,347

Die Uebereinstimmung zwischen meinen Werthen und denen von Cailletet und Mathias[1]) ist eine befriedigende, wenn man bedenkt, dass die von mir angewendeten Flüssigkeiten nicht chemisch rein sind.

Die Mischungen wurden hergestellt, indem das Rohr mit dem Schwimmer theilweise mit schwefliger Säure gefüllt und hierauf Kohlensäure eingelassen wurde. Bei allen Versuchen wurde die Luft entfernt, indem mehrmals schweflige Säure in das Rohr gefüllt und darauf verdampfen gelassen wurde. Beim Erwärmen änderte sich der Concentrationsgrad der Mischungen nicht, denn ich sah niemals ein Entweichen von

1) Cailletet u. Mathias, Journ. de Phys. 1887 (11) **6.** p. 414 und l. c. p. 549.

Kohlensäureblasen oder die Bildung einer Emulsion; letztere soll nach Hrn. Pictet[1] beim Abkühlen unter Null eintreten. Was die Ermittelung der Procentgehalte anlangt, so wurden sie aus den Drucken ermittelt. Zu diesem Zwecke stellte ich eine eigene Versuchsreihe an, bei welcher abgewogene Mengen beider Flüssigkeiten bei 0° C. in das Versuchsrohr gelassen wurden, und zwar wurde dabei eine gleiche Gesammtmenge eingebracht, wie bei den übrigen Versuchen. Gewogen wurden dieselben in einer kleinen Eisenflasche (von ungefähr 9 kg Gewicht), die vor dem Füllen mit der Luftpumpe evacuirt wurde. Leider befinden sich an den Ventilen schädliche, mit Luft gefüllte Räume, auch ist es schwer, die Ueberströmungsrohre ganz mit Gas zu füllen, sodass eine kleine Quantität (5 ccm ca.) Luft mit in den Apparat gelangt. Ich bemerke aber ausdrücklich, dass nur bei dieser Versuchsreihe Luft im Apparate war. Indessen wird der Fehler in den ermittelten Zahlen kaum das Wesentliche des Resultats entstellen. Ich erhielt so folgende Zahlen:

Gewicht der Mischung	Gehalt an CO_2		Differenz
	beobachtet	ber. aus d. Druck	
373 g	13 %	16 %	+3
443 „	28 „	32 „	+4
468 „	33 „	34 „	+1
378 „	24 „	24,5 „	+0,5
400 „	32,5 „	29,7 „	−2,8
420 „	38,6 „	39,6 „	+1

Es ist übrigens nur bei der ganz speciellen vorliegenden Versuchsanordnung gestattet, die Concentrationen angenähert aus den Drucken zu berechnen. Folgende Zahlen beweisen, dass bei geringer Füllung des Apparates erhebliche Abweichungen vorkommen:

Gewicht der Mischung	Gehalt an CO_2		Differenz
	beobachtet	ber. aus d. Druck	
98 g	32,7%	25,3%	— 7,4
121 „	45,5 „	39,4 „	— 6,1
133 „	50 „	49 „	— 1,0
73 „	24,7 „	16,8 „	— 7,9
92 „	40,2 „	27,5 „	—12,7
105 „	47,9 „	39,2 „	— 8,7
120 „	53,4 „	51,6 „	— 1,8

1) Pictet, Nouvelles machines frigorifiques. Genève 1885. p. 11.

Es ist also die Spannkraft der Dämpfe abhängig vom Volumen; mit anderen Worten: die Dämpfe der untersuchten Gemische sind keineswegs gesättigte Dämpfe.[1]) Es folgt das auch noch daraus, dass beim Oeffnen des Ventils bei stark concentrirten Mischungen anfänglich vorwiegend Kohlensäure entwich, und eine kohlensäureärmere Mischung zurückblieb. Ich werde diesen Gegenstand noch genauer untersuchen.

Folgende Tabelle enthält die sich durch graphische Interpolation ergebenden specifischen Gewichte; p bedeutet den Gehalt an CO_2 auf 100 Gewichtstheile der Mischung, n die Zahl der bei 0^0 und 760 mm Druck gemessenen Volumina gasförmiger CO_2 auf ein gleiches Volumen flüssiger SO_2. α enthält den aus der Formel:

$$V(1 + n.\alpha) = \frac{V.s + n.\sigma}{S}$$

sich ergebenden Coëfficienten α; wo V das anfängliche Volumen der schwefligen Säure, s ihr specifisches Gewicht, $\sigma = 0{,}001\,965$ das specifische Gewicht der gasförmigen CO_2 bei 0^0 und 760 mm, S das specifische Gewicht der Mischung bedeutet.

Temp. 0°.				Temp. 30°.			
p	n	Spec. Gew.	α	p	n	Spec. Gew.	α
0	0	1,439	—	0	0	1,360	—
10	81	1,404	0,00171	10	77	1,324	0,00183
20	186	1,363	0,00173	20	173	1,281	0,00189
30	314	1,314	0,00178	30	297	1,232	0,00194
40	488	1,262	0,00185				
50	732	1,212	0,00188				

Man sieht, dass α ebensowenig wie bei den Gemischen von Alkohol und Kohlensäure eine Constante ist.

Was die Dampfspannungen der Gemische anlangt, so widmete ich denselben auf Veranlassung des Hrn. Prof. Moritz Schröter in München wegen ihrer praktischen Bedeutung für den Betrieb der Kältemaschinen eine beson-

1) Diese Ansicht wurde von Hrn. Prof. Linde bereits ausgesprochen in einer Discussion im polyt. Verein am 6. Febr. 1888 in München. Siehe darüber Allg. Hopfen- u. Brauerzeitung 1888, Nr. 22, p. 29.

dere Aufmerksamkeit. Wenn ich es dabei unternehme, die Resultate verschiedener Beobachter bezüglich der Spannkräfte zu vergleichen, so kann es sich dabei nur um eine qualitative Vergleichung handeln, da ich schon im Vorhergehenden bemerkte, dass die Dämpfe der fraglichen Gemische keineswegs im Maximum der Spannkraft sich befinden, und sowohl von den anderen Beobachtern als auch von mir das Volumen unberücksichtigt gelassen wurde. Indessen ist doch eine derartige Vergleichung vollberechtigt, wenn man die Hauptfragen, um die es sich handeln wird, berücksichtigt, nämlich, ob die Spannkraft des Dampfes der schwefligen Säure nach Zusatz von Kohlensäure bei irgend einer Temperatur kleiner werden kann, als bei der reinen schwefligen Säure; ferner ob die Siedetemperatur der schwefligen Säure durch Zusatz von Kohlensäure erhöht werden kann.

Pictet[1]) und Corsepius[2]), ferner laut Angabe von Grätz[3]), Turrettini, Rossi, haben für die sogenannte Flüssigkeit Pictet Spannkräfte gefunden, die bei Temperaturen von über 30° C. unter denen der schwefligen Säure liegen. Diesem Resultate steht zunächst dasjenige von Rilliet[4]) gegenüber.

Rilliet nahm zu seinen Versuchen ein Gefäss aus Schmiedeeisen von grosser Widerstandsfähigkeit, welches aus zwei zusammenschraubbaren Theilen *A* und *B* bestand (s. Fig. 2), die durch den Hahn *D* miteinander in Communication gesetzt werden konnten. *A* hatte einen Hahn, der es mit einem Manometer verbinden lassen konnte. *B* war ausserdem noch mit einem Hahn *Z* versehen. Vor dem Versuch wird *A* ab-

1) Pictet, Arch. de Genève. **13.** p. 212. 1885; Beibl. **11.** p. 629. 1887; Nouvelles machines frigorifiques. Genève 1885. Deutsche Uebersetzung der Brochüre von Conr. Schollmayer. Leipzig 1885.

2) Corsepius, Bericht über Versuche an einer Eismaschine System Pictet. Berlin 1887.

3) L. Grätz, Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. **17.** Nr. 99. p. 1157. 1887. Mir sind übrigens die Arbeiten von Turrettini und Rossi nicht bekannt.

4) Rilliet, Documents relatifs aux expériences faites les 4 et 8 Juillet 1885 sur la nature du liquide composé d'acide sulfureux contenant en dissolution une certaine quantité d'acide carbonique et breveté par la Compagnie Industrielle des Procédés R. Pictet le 15 Février 1885.

geschraubt, evacuirt und gewogen; dann mit CO_2 gefüllt und wieder gewogen; darauf wird *B* angesetzt und in ähnlicher Weise mit SO_2 gefüllt. Der Hahn *C* dient dazu, das Verhältniss von SO_2 zu CO_2 durch Entweichenlassen von SO_2 ändern zu können. Schliesslich wird an *A* ein Manometer angesetzt. Bei einem Versuch

betrug das Gewicht der CO_2 . . . . 217 g,
" " " SO_2 . . . . 334 g.

Der entstehende Druck war:

bei	0	21	22,2	40°
	20,5	27	28	36 Atm.

Bei einem zweiten Versuch waren gemischt:

CO_2 167 g, SO_2 239 g.

Der Druck war bei 17,2° 26 Atm. Wurde das Mischungsverhältniss so gewählt, dass der Druck bei −20° ungefähr 1 Atm. betrug, so erhielt man bei einem Versuch:

	0,4 Proc. CO_2 +99,4 " SO_2	SO_2 n. Regnault
bei −22,5° C.	0,97 Atm.	0,58 Atm.
−17	1,19 "	0,78 "
− 9	1,48 "	1,05 "
− 4,5	1,71 "	1,28 "
+ 2,4	2,10 "	1,71 "

	0,4 Proc. CO_2 +99,6 " SO_2	SO_2 n. Regnault
bei + 8,2° C.	2,52 Atm.	2,13 Atm.
+15,5	3,21 "	2,83 "
+20	3,68 "	3,24 "
+36	6,0 "	5,46 "

Ferner bei einem zweiten Versuch:

	0,6 Proc. CO_2 +99,4 " SO_2	SO_2 nach Regnault
bei −22° C.	1,09 Atm.	0,59 Atm.
0	2,0 "	1,53 "
+30	5,08 "	4,52 "

Nach Pictet's Angaben besteht die Flüssigkeit Pictet nahezu aus einem Molecül SO_2 und einem Molecül CO_2; es kommen also 64 Gewichtstheile SO_2 auf 44 Gewichtstheile CO_2. Corsepius hebt in seiner Schrift[1]) hervor, dass das Verhältniss ungefähr 3 Theile CO_2 auf 100 Theile der Mischung beträgt, also ungefähr ein Molecül CO_2 auf zweiunddreissig Molecüle SO_2! Ich suchte die Zusammensetzung einer Probe Flüssigkeit Pictet, die von der Firma Rudloff-Grübs & Co. in Berlin bezogen wurde, in der Weise zu bestimmen, dass ich ein Eudiometerrohr mit derselben füllte

1) Corsepius, Bericht über Versuche an einer Eismaschine System R. Pictet. Berlin 1887.

und so viel absoluten Alkohol zusetzte, als gerade nöthig gewesen wäre, um ein gleiches Volumen schwefliger Säure zu absorbiren; unter der Voraussetzung, dass die Absorptionsfähigkeit des Alkohols dabei für Kohlensäure nicht geändert würde, war der Gehalt des Gemisches leicht zu ermitteln. Drei Versuche gaben beziehungsweise 2,6, 2,9, 3,2 Volumina CO_2 auf 100 Volumina Mischung. Diese Zahlen stimmen nicht sonderlich, aber sie zeigen unzweifelhaft, dass das Mischungsverhältniss weit entfernt ist von einem Molecül SO_2 auf ein Molecül CO_2.

Die Resultate, welche ich mit meinem Apparate erhielt, waren in Uebereinstimmung nicht mit denen Pictet's, sondern mit denen Rilliet's, nämlich:

Temp.	Druck in Atmosphären: Flüssigkeit Pictet – Pictet	Flüssigkeit Pictet – Blümcke	SO_2 Regnault
0	1,8	1,7	1,5
10	2,2	2,5	2,3
20	3,4	3,3	3,2
30	4,5	4,6	4,5
35	5,0	5,5	5,3

Wegen der Tragweite der Resultate untersuchte ich die Spannkräfte mit dem Cailletet'schen Apparate bis nahe 100° C.; basiren doch alle Schlüsse des Hrn. Pictet bezüglich seiner Kältemaschinen einzig und allein auf dem Verlauf dieser Curve.[1]) Allein auch bei diesen Versuchen fand kein Schneiden der Spannkraftcurve mit derjenigen der schwefligen Säure statt; vielmehr zeigt sich mit aller Bestimmtheit ein Anwachsen der Druckdifferenzen mit

1) Pictet, Broschüre p. 17. Siehe ferner L. Graetz, Allg. Brauer- und Hopfenzeitung Nr. 15. 1888. p. 199: „Es sei übrigens gewissen Missverständnissen gegenüber ausdrücklich bemerkt, dass die ganze Frage über die Vorzüge der Pictet'schen Maschine vor anderen darauf beruht, ob die Flüssigkeit Pictet die Dampfspannungscurve besitzt, welche Pictet ermittelt hat, und welche von einer Reihe von Gelehrten controlirt worden ist. Alle Berechnungen aus weiteren Versuchen stützen sich auf diese Curve, die im übrigen, wie ich gezeigt habe, ein Analogon an der Curve der Ameisensäuremischungen hat. Auf dieser Grundlage beruhen sowohl die Schlüsse, welche ich selbst gezogen habe, als auch die Betrachtungen, welche v. Helmholtz angestellt hat. Auf dieser Grundlage ergaben sich mittelst der Versuche von Corsepius die oft erwähnten Resultate.

der Temperatur. Die Temperaturen wurden durch Siedeflüssigkeiten erzeugt und, da diese nicht rein waren, ausserdem mit einem Quecksilberthermometer bestimmt. Die Resultate sind:

Temp.	Druck in Atmosphären: Flüssigkeit Pictet		Druck in Atmosphären: SO_2	
	Pictet	Blümcke	Regnault	Sajotschewsky
39,0	5,59	6,17	5,98	—
46,0	6,41	7,63	7,33	—
60,0	—	11,23	10,69	11,09
64,4	—	13,47	11,94	12,51
97,05	—	27,4	—	26,24

Es ist mir vollständig unbegreiflich, wie Hr. Pictet angesichts dieser Unterschiede behaupten kann, meine Resultate bestätigen die seinigen.[1])

Leider konnte ich mit dem Cailletet'schen Apparate keine Versuche bei und unter Null anstellen, da die Rohrkittung undicht wurde, und ich keine neue Flüssigkeit Pictet mehr erhalten konnte. Ein grober Irrthum beim Calibriren des Manometers und beim Vergleichen des Thermometers kann nicht leicht vorliegen, denn ich erhielt für schweflige Säure, Ammoniak und Aether folgende Resultate:

Temp.	Druck in Atmosphären SO_2: Blümcke	Regn.	Sajotsch.
Hergestellt aus Kupfer und conc. H_2SO_4. Mit dem Cailletet'schen Apparat.			
−19,5	0,60	0,61	—
−11,5	0,95	0,94	—
0	1,51	1,53	—
35,0	5,45	5,28	—
46,7	7,55	—	—
65,0	12,83	12,11	12,70
77,5	17,12	—	17,13
98,2	26,96	—	26,86

Temp.	Druck in Atmosphären SO_2: Blümcke	Regn.
Ammoniak.[2]) Hergestellt aus Ammoniakwasser. Mit dem Cailletet'schen Apparat.		
− 18,5	1,91	1,95
0	4,22	4,19
34,0	12,80	12,89
63,5	28,04	27,92
Aether. Mit meinem Apparat.		
70°	3,1	3,03

NB. Die Zahlen der übrigen Beobachter sind durch lineare Interpolation aus den betreffenden Tabellen von Landolt und Börnstein erhalten.

1) Pictet, Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1888. Nr. 24. p. 330.

2) Für eine Probe Ammoniak, von Kunheim in Berlin bezogen, ergaben sich fast identische Zahlen.

Ich bemerke hier beiläufig, dass ich die specifischen Gewichte der Flüssigkeit Pictet nicht bestimmen konnte, weil der Schwimmer sich geklemmt hatte und so nicht functionirte. In der folgenden Tabelle gebe ich die Resultate der Untersuchungen mit einem Apparate und den von mir hergestellten Mischungen Bei der schwefligen Säure und den ersten vier Mischungen habe ich die Resultate gegeben, wie sie direct durch den Versuch erhalten wurden; bei den übrigen Angaben wurde auf die Temperaturen der Tabelle interpolirt.

Schweflige Säure.

Temperatur		− 10°	0°	10°	21,8°	28,2°	34,8°
Druck in Atm. nach	Blümcke	1,01	1,52	2,31	3,49	4,22	5,29
	Regnault	1,00	1,53	2,26	3,46	4,28	5,25

Erste Mischung 0,1 Proc. CO_2 ungefähr.

Temperatur	0°	10°	31,5°	35,6°
Druck der Mischung	1,55	2,35	4,88	5,40
„ f. SO_2 nach Regn.	1,53	2,26	4,79	5,39

Zweite Mischung 0,16 Proc. CO_2 ungefähr.

Temperatur	0°	14,8°	21,0°	32,2°
Druck der Mischung	1,58	2,85	3,54	4,98
„ f. SO_2 nach Regn.	1,53	2,70	3,36	4,85

Dritte Mischung 0,2 Proc. CO_2 ungefähr.

Temperatur	0°	19,6°	32,4°	36,6°
Druck der Mischung	1,61	3,38	5,05	5,71
„ f. SO_2 nach Regn.	1,53	3,20	4,88	5,38

Vierte Mischung 1,7 Proc. CO_2.

Temperatur	0°	20°	25°	33°
Druck der Mischung	2,30	4,22	4,82	6,09
„ f. SO_2 nach Regn.	1,53	3,24	3,84	4,98

Nr.	Proc. CO_2 in 100 Thln. Mischung	Druck in Atmosphären bei −17°	−15°	−10°	0°	10°	20°	30°	35°
1	0,	—	0,80	1,00	1,53	2,26	3,24	4,52	5,28
2	0,6	—	—	—	1,83	2,66	3,69	5,00	5,78
3	1,0	1,02	—	1,39	2,02	—	—	—	—
4	1,7	—	—	—	2,29	3,11	4,20	5,63	6,44
5	1,7	1,33	—	1,68	2,34	3,20	—	—	—
6	2,6	—	1,80	2,09	2,80	3,68	4,91	6,49	7,35
7	3,5	—	—	—	3,20	3,90	5,11	6,72	7,53
8	4,8	—	—	—	3,82	4,86	6,36	7,24	9,25
9	5,0	—	2,51	3,01	3,93	4,94	—	—	—
10	10,4	4,33	—	5,02	6,42	8,61	11,08	13,77	15,46
11	16,5	5,80	—	7,11	9,09	11,48	14,21	17,73	19,61
12	23,4	7,72	—	9,30	11,79	14,75	18,40	22,74	25,06
13	29,6	—	—	11,60	14,38	18,35	22,96	28,93	30,71

In der Fig. 1 sind die Resultate zum Theil graphisch dargestellt; ausserdem noch die Curve für Ammoniak und die Curve für ($SO_2 + CO_2$) nach Rilliet. Die Versuche mit Mischungen von geringer Concentration wurden wegen der nöthigen Verschiedenheit der Manometer in eine Reihe über und eine unter Null getrennt. Bei der ersten betrug die Länge des Manometerrohres 60 cm ungefähr; bei der zweiten befand sich das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber bei gewöhnlichem Druck eine Strecke über der Kittungsstelle des Rohres. Dies wurde erreicht, indem vor dem Zuschmelzen des Rohres mittelst einer Compressionspumpe das Quecksilber in die Höhe gedrückt wurde. Die Länge des Rohres betrug 46 cm ungefähr. Bei den übrigen Versuchen bestand das Manometerrohr aus zwei Röhren von verschiedenem Durchmesser, sodass die Länge eines Rohres vom Caliber des engsten Theiles 98 cm ungefähr betragen würde. Die beim Zuschmelzen entstehende Verengung wurde abgeschätzt.

Die Temperaturen unter Null wurden durch Mischungen von Steinsalzmehl mit Schnee oder zerkleinertem Eis hergestellt. Ich konnte dabei nur Temperaturen bis etwas unter −17° C. erreichen. Ich beobachtete dabei nie, wie bereits bemerkt, das Eintreten einer Emulsion, wie es Hr. Pictet angibt.

Ein weiterer bemerkenswerther Unterschied zwischen den Resultaten Pictet's und den meinen ist noch, dass ich für

keine Mischung Siedetemperaturen erhielt, die über der der schwefligen Säure liegen; während Hr. Pictet z. B. für $CO_{16}S_7$ die Siedetemperatur $-7{,}5^0$ C. angibt, würde dieselbe nach meinen Resultaten nahe bei -17^0 C. die Spannung von vier Atmosphären haben.

Angesichts der überraschenden Unterschiede zwischen den Resultaten der Herren Pictet und Corsepius einerseits und denen des Hrn. Rilliet und den meinen andererseits dürfte es im höchsten Grade erwünscht sein, wenn die Versuche neuerdings von anderer Seite aufgenommen würden, obschon ich keinen Grund habe, an der Richtigkeit meiner Resultate zu zweifeln.

Phys. Laborat. der techn. Hochschule in München, im Februar 1888.

III. *Anomale Dichten von geschmolzenem Wismuth; von C. Lüdeking.*

(Der Academy of Science zu St. Louis mitgetheilt.)

Bekanntlich zeigt die Ausdehnung des Wassers einen anomalen Verlauf. Man hat dies darauf zurückzuführen gesucht, dass in dem flüssigen Wasser bei niedrigen Temperaturen Eismolecüle von kleinerer Dichte enthalten sind, die bei einer gesteigerten Temperatur allmählich zerfallen. Man hat also die anomale Dichte damit in Zusammenhang gebracht, dass das Wasser im Erstarren sich ausdehnt.

Die letztere Eigenschaft zeigt auch das Wismuth. Ich habe nun untersucht, ob auch dieses im flüssigen Zustande ein Dichtemaximum besitzt. Die Bestimmungen geschahen nach der dilatometrischen Methode. Als Dilatometer dienten gewöhnliche Thermometerröhren, deren Capillarrohr 2 bis 3 Zoll vom Ende rechtwinklig umgebogen war. Auf das Rohr wurde eine Scala eingeätzt und dasselbe sorgfältig calibrirt. Das ganze Thermometer wurde, nachdem es bis

auf 300° erhitzt worden, gewogen. Darauf wurde das Quecksilber herausdestillirt und das Glas wieder gewogen. Man erhielt so das Volumen des Apparates bei den Versuchstemperaturen und das Gewicht des Glases. Hierauf wurde das Thermometer von neuem mit Quecksilber gefüllt, in einem Verbrennungsofen einige Zeit erhitzt, bis alles Quecksilber herausdestillirt war, und dann die umgebogene Spitze, die aus dem Verbrennungsofen heraussah, unter geschmolzenes Wismuth getaucht. Liess man nun allmählich abkühlen, so trat das Wismuth in das Thermometer ein; war es ganz angefüllt, so wurde das Ende mit einer Zange gefasst, aus dem Ofen herausgenommen und in ein grosses Quecksilberbad von 300° getaucht. Dieses liess man allmählich abkühlen und bestimmte die jeder an einem Quecksilberthermometer abgelesenen Temperatur entsprechenden Angaben des Wismuththermometers, woraus sich dann ohne weiteres die Volumina des Wismuths ableiten.

Gute Resultate konnten erst nach langer Uebung erzielt werden. Besonders wichtig ist es, die Abkühlung möglichst langsam vor sich gehen zu lassen. Sinkt die Temperatur schnell, so steigt das Wismuth unmittelbar, ehe die Kugel zerspringt, mit grosser Geschwindigkeit durch die ganze Länge des Capillarrohres. Der Grund hierfür ist folgender: Das Wismuth kühlt sich von den Wänden der Kugel aus ab, und wo diese am dünnsten ist, da scheiden sich zuerst Krystalle aus, die dann in das Innere derselben hineinwachsen. Der noch flüssige Theil steigt in der Capillarröhre in die Höhe, bis auch diese mit Krystallen angefüllt ist, worauf dann das Springen eintritt.

Lässt man aber die Temperatur langsam sinken, so kann man sich leicht überzeugen, dass die beobachtete Ausdehnung von einem anomalen Verhalten des geschmolzenen Wismuths herrührt. Erwärmt man nämlich ein wenig, so sieht man an Stelle der Ausdehnung eine Contraction treten, was nicht der Fall ist, wenn einmal eine Krystallbildung eingetreten ist. Man kann letztere selbst dann nicht aufhalten, wenn man die Temperatur schnell steigert. Die in beiden Fällen auftretenden Erscheinungen sind in

ihrem Charakter so verschieden, dass sie absolut nicht verwechselt werden können.

Bei den Versuchen ergab sich stets eine maximale Dichte für das geschmolzene Wismuth.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate von zwei normal verlaufenden Versuchen.

	Nr. I	Nr. II
Gewicht des Dilatometer + Quecksilber . .	11,570	14,742
Gewicht des Dilatometers	7,722	9,160
Gewicht des Quecksilbers	3,848	5,582
Volumen von 20 Scalentheilen	0,00102 c. c.	0,00151 c. c.
Volumen der Kugel + Capillarröhre . . .	0,29887	0,43355 c. c.
Gewicht des Wismuths im Dilatometer . .	2,814	4,082
Specifisches Gewicht des Wismuths bei 300°	9,415	9,415
Temperatur der grössten Dichte	nahe 268°	nahe 270°
Grösse des Steigens von der Maximaldichte bis zum Springen der Kugel	$^1/_2$ Scalenth.	$^1/_2$ Scalenth.
Temperatur des Springens der Kugel . . .	260°	261°

Die Temperatur der grössten Dichte liegt also sehr nahe beim Schmelzpunkt, etwa bei 270°.

Die Grösse der Ausdehnung der Volumeneinheit von dieser Temperatur an bis zum Erstarren ist weit kleiner, als die analoge Grösse bei Wasser. Sie beträgt beim Wismuth nach Versuch I 0,000 085 8, nach Versuch II 0,000 087 0; bei Wasser ist sie 0,000 122.

Die mittlere Ausdehnung des flüssigen Wismuths innerhalb der Versuchsgrenzen ermittelte ich in der Weise, dass ich dasselbe Thermometer einmal mit Quecksilber, das andere mal mit Wismuth füllte. Dabei ergab sich, dass zwischen 270 und 303° die Ausdehnung des Wismuths nur $^4/_{15}$ von der des Quecksilbers betrug. Setzt man, entsprechend den Landolt'schen Tabellen den mittleren Ausdehnungscoëfficienten innerhalb derselben Temperaturen zu 0,000 165 95, so ergibt sich der mittlere Ausdehnungscoëfficient des flüssigen Wismuths zu 0,000 044 25. Dieser Werth ist fast genau gleich dem cubischen Ausdehnungscoëfficienten des festen Metalls zwischen 0 und 100° 0,000 041 1.

Die Ausdehnung im Moment des Erstarrens des flüssigen Wismuths beträgt 3 Proc., die des Wassers 9 Proc.; letztere ist also dreimal so gross als erstere.

Beruht nun die Erscheinung des Dichtemaximums bei Wismuth und Wasser auf der Ausdehnung beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand, so erklärt sich aus dem kleineren Werth hierfür bei Wismuth auch die geringere Contraction beim Erhitzen unmittelbar oberhalb der Schmelztemperatur.

Das angewandte Wismuth war das Präparat C. P. v. Merck.

Die bei dieser Methode der Füllung verbleibende Quecksilbermenge war verschwindend klein, sie betrug höchstens $^1/_{100}$ Proc. des angewandten Wismuths und konnte daher auch die Resultate in keiner Weise beeinflussen.

Nach dem Schlusse der obigen Untersuchung habe ich von Versuchen des Hrn. Vicentini[1]) Kenntniss erhalten, dessen Resultate von den meinigen wesentlich abweichen.

Er findet den Ausdehnungscoëfficienten des flüssigen Wismuths innerhalb der von mir angewandten Temperaturgrenzen zu 0,000112, also dreimal so gross als ich. Er findet ferner, dass flüssiges Wismuth seine maximale Dichte im Momente des Erstarrens hat, also kein Dichtemaximum zeigt.

Seine Dilatometer hatten die folgenden Dimensionen: W ist ihr Volumen in Cubikcentimetern, w dasjenige eines Scalentheiles.

	I	II
W	6,3788	4,196 5
w	0,00667	0,002 498.

Die Empfindlichkeit meiner Dilatometer ist also im Verhältniss zu Nr. I 6,1, zu Nr. II 3,5 mal grösser.

Es würde also die anomale Ausdehnung des Wismuths in Hrn. Vicentini's empfindlichsten Dilatometer nur $^1/_7$ Scalentheil, (vorausgesetzt, dass meine Ergebnisse richtig sind) die des Wassers nur $^1/_5$ Scalentheil betragen. Eine so kleine Grösse kann aber sehr wohl der Beobachtung entgehen. Die von ihm beobachteten sehr viel grösseren Ausdehnungscoëfficienten dürften sich aus der Gegenwart von Luft im Dilatometer erklären, die bei der von Hrn. Vicentini angewandten Methode der Füllung sich kaum vermeiden lässt.

1) G. Vicentini, Atti R. Acc. Sc. di Torino. **22.** p. 23. 14. Nov. 1886; Beibl. **11.** p. 230. 1887.

IV. *Ueber die Reibung von Flüssigkeiten*[1]; *von L. Graetz.*

1. Das reichhaltige experimentelle Material über die Reibung von Flüssigkeiten, welches seit Poiseuille von verschiedenen Autoren geschaffen wurde, hat die Erwartungen, die Graham[2]) von ihm hegte, nur sehr unvollkommen erfüllt. Graham vermuthete, da sich Hydrate in Lösungen durch scharfe Reibungsmaxima auszeichneten, dass die Reibung (Transpiration) von Flüssigkeiten in engem Zusammenhang mit der chemischen Constitution derselben stehe. Aus diesem Grunde wurden von ihm sowohl wie von Rellstab[3]), Guerout[4]), Pribram und Handl[5]) eine grosse Anzahl organischer Flüssigkeiten, von anderen eine grosse Zahl von Salzlösungen auf ihre Reibung untersucht. Bei den letzteren ist die Verwerthung in Bezug auf die Frage nach dem Zusammenhang mit der chemischen Constitution fast gleich Null. In diesem Aufsatz sehe ich auch von ihnen völlig ab, da bei ihnen die hier in Frage kommenden Verhältnisse viel complicirter sind, als bei homogenen Flüssigkeiten. Aber auch bei diesen haben sich noch keine durchgängigen, klaren Gesetzmässigkeiten gezeigt. Dabei verstecken sich solche Gesetzmässigkeiten nicht etwa, wie es bei den Gasen zum Theil der Fall ist, in der Geringfügigkeit der Unterschiede. Im Gegentheil, die Unterschiede in den Reibungscoëfficienten der einzelnen Flüssigkeiten sind zum Theil sehr beträchtlich. Und doch geben die allgemeinen Sätze, die namentlich Pribram und Handl aus ihren Versuchen ziehen, nur ungefähre, annähernde Beziehungen zwischen Constitution und

---

1) Ueber die Resultate dieser Arbeit wurde auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden referirt.

2) Graham, Lieb. Ann. **123.** p. 90. 1862.

3) Rellstab, Ueber Transpiration homologer Flüssigkeiten. Inauguraldiss. Bonn, 1868.

4) Guerout, Compt. rend. **81.** p. 1027. 1875.

5) Pribram u. Handl, Wien. Ber. **78.** p. 113. 1878; **80.** p. 1. 1879; **84.** p. 11. 1881.

Zähigkeit, denen aber zum Theil ganz eclatante Ausnahmen widersprechen. Selbst der allgemeine Satz: „Bei den meisten homologen Verbindungen wüchse die Zähigkeit nahezu proportional mit dem Moleculargewicht“[1]), erfährt eine merkwürdige Ausnahme bei den Butylalkoholen. Alle Beobachtungen zeigen übereinstimmend, dass ein Zusammenhang zwischen der Constitution und der Zähigkeit wohl vorhanden ist, dass dieser aber nur sehr unbestimmt hervortritt.

Eine wesentliche Ursache dafür liegt in dem Einfluss der Temperatur auf die Zähigkeit, der bekanntlich ein sehr grosser ist. Da die Zähigkeiten sehr stark mit wachsender Temperatur abnehmen und bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden stark, so kommt es eben wesentlich darauf an, bei welchen Temperaturen man die Flüssigkeiten mit einander vergleicht. Dieser Frage nun lässt sich durch einige einfache Betrachtungen etwas näher kommen, welche wesentlich auf dem Princip der Continuität der Aggregatzustände fussen.

2. Die innere Reibung der Flüssigkeiten beruht, wie ich früher zu zeigen versucht habe[2]), auf einem wesentlich anderen Process, als die von Gasen. Es ist nicht die Uebertragung der Bewegungsmomente durch Molecularstösse, welche hier die Reibung hauptsächlich hervorbringt, sondern wesentlich der Zug der Molecularkräfte. Man wird in erster Linie daher bei Flüssigkeiten von den Molecularstössen, die ja auch mitwirken, absehen dürfen und nur zu untersuchen brauchen, wie sich die Reibung infolge des Zuges der Molecüle mit der Temperatur ändert, d. h. man kann zuerst nur denjenigen Theil der Reibung untersuchen, der übrig bleibt, wenn man von der auch im gasförmigen Zustand der Substanz noch existirenden Reibung absieht. Wenn die Flüssigkeit durch genügende Temperaturerniedrigung vollkommen starr wird, so wird die Reibung unendlich gross. Die Temperatur, bei der das geschieht, wird jedoch im allgemeinen nicht die Schmelztemperatur sein, sondern tiefer liegen, da ja feste Körper ebenfalls noch innere Reibung besitzen, solange sie noch gewissermassen plastisch sind. Die Reibung einer Sub-

1) Pribram u. Handl, l. c. III. p. 71.

2) Graetz, Wied. Ann. **25.** p. 340. 1885.

stanz erreicht erst dann ihren grössten Werth, die Fluidität wird erst dann Null, wenn eine Spannung, die in dem Körper erzeugt ist, sich nicht mehr durch spontane Verschiebungen der Molecüle ausgleicht. Beim Uebergang von dem festen durch den flüssigen zum gasförmigen Zustand muss also die Reibung von ∞ an abnehmen, bis zum Werthe 0, wenn man von der anders gearteten Gasreibung absieht. Diesen Werth 0 kann dann die Reibung erst erlangen bei der kritischen Temperatur, dem absoluten Siedepunkt Mendelejeff's, oberhalb welcher eine Flüssigkeit unter keinen äusseren Umständen mehr bestehen kann. Mit dieser allgemeinen Betrachtung lässt sich eine andere verbinden, welche von Maxwell[1]) nach dem Vorgang von Poisson[2]) angestellt ist, und welche allgemein für die Reibung in jedem Aggregatzustand gilt. Der Reibungscoëfficient μ einer jeden Substanz lässt sich auffassen als das Product zweier anderer, die Substanz charakterisirenden Grössen, von denen die eine E der Modul der Rigidität, die andere eine Zeit T ist, die Maxwell die Relaxationszeit nennt. Es ist also:

$$\mu = ET,$$

und diese Darstellung ist unabhängig von jeder speciellen Hypothese über den Vorgang der Reibung. Die Relaxationszeit ist dabei diejenige Zeit, in welcher eine Spannung in dem Körper von ihrem ursprünglichen Werthe nach einer Deformation herabsinkt auf $1/e$ ihres Werthes.[3]) Statt der Relaxationszeit führe ich ihren reciproken Werth, die Relaxationszahl n, ein, welche also angibt, wie oft in einer Secunde eine immer wieder erneute Spannung auf $1/e$ ihres Werthes herabsinkt.

Die Relaxationszeit ist für feste Körper sehr gross, für absolut starre nach ihrer Definition unendlich gross, für dehnbare, feste Körper mit elastischer Nachwirkung kann sie nach Maxwell Stunden oder Tage betragen. Wenn der Körper durch Erhöhung der Temperatur in den flüssigen,

---

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) **35.** p. 129. 1868

2) Poisson, Journ. de l'école polytechn. **13.** p. 139. 1831.

3) Kundt, Wied. Ann. **13.** p. 130. 1881.

endlich in den gasförmigen Zustand übergeht, so wird T immer kleiner. Für atmosphärische Luft z. B. hat Maxwell berechnet $T = 1/5\,099\,100\,000$ sec. Es nimmt also n mit steigender Temperatur zu. Rechnen wir demnach die Temperaturen von derjenigen aus, in welcher die Reibung unendlich gross geworden ist, und nennen diese Temperaturen ϑ, so ist:

$$n = f(\vartheta)$$

eine homogene Function, die mit steigendem Argument selbst wächst. Man kann also setzen:

$$n = n_1 \vartheta + n_2 \vartheta^2 + n_3 \vartheta^3 + \cdots$$
$$n = n_1 \vartheta (1 + \alpha_1 \vartheta + \alpha_2 \vartheta^2 + \cdots)$$

Die zweite Grösse E ist auch für den flüssigen Zustand gar nicht bekannt, sondern nur für feste und gasförmige Körper. Von dieser Grösse kann man jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass sie mit steigender Temperatur beim Uebergang von dem festen durch den flüssigen zum gasförmigen Zustand abnehmen muss. Denn erstens nehmen die Elasticitätsmodule verschiedener Art bei festen Körpern mit wachsender Temperatur ab, zweitens ist der Werth der Grösse E bei einem Körper im gasförmigen Zustand gleich dem Druck p, und dieser ist selbst bei der kritischen Temperatur von der Grössenordnung ein paar hundert Atmosphären, während für diejenigen festen Körper, für welche der Elasticitätsmodul bestimmt ist, er im allgemeinen von der Grössenordnung von hunderttausend bis Millionen Atmosphären ist. Auf Grund dieser Wahrscheinlichkeiten stelle ich es als eine Hypothese hin, deren Berechtigung aus ihren Folgerungen zu prüfen ist, dass der Modul E mit steigender Temperatur abnimmt. Bei der kritischen Temperatur wird er jedenfalls gleich dem kritischen Druck P. Unter dieser Annahme kann man für alle unterhalb der kritischen Temperatur liegenden Temperaturen setzen:

$$E = P + b_1 (\vartheta_0 - \vartheta) + b_2 (\vartheta_0 - \vartheta)^2 + b_3 (\vartheta_0 - \vartheta)^3 + \cdots,$$

wobei ϑ_0 die kritische, ϑ eine beliebige Temperatur ist, beide gerechnet von dem oben eingeführten Ausgangspunkt an.

So ergibt sich für den Reibungscoëfficienten:

$$\mu = \frac{P + b(\vartheta_0 - \vartheta)[1 + \beta_1(\vartheta_0 - \vartheta) + \beta_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 + -}{n_1\,\vartheta\,[1 + \alpha_1\,\vartheta + \alpha_2\,\vartheta^2 + \ldots]}$$

Diese Formel ist nun zur praktischen Benutzbarkeit einzurichten. Dabei soll zunächst eine Beschränkung auf denjenigen Fall angenommen werden, der bisher allein experimentell untersucht ist, nämlich, dass die betrachteten Temperaturen erheblich unterhalb der kritischen Temperatur der Flüssigkeit liegen. Alle vorliegenden Untersuchungen, mit Ausnahme derjenigen von Warburg und Babo[1]) über Kohlensäure, erfüllen diese Bedingung. Je weiter aber die Temperatur von der kritischen entfernt ist, um so grösser wird nach der obigen Annahme die Rigidität, um so unbedeutender wird P gegen die weiteren Glieder in E. Für diesen Fall lässt sich also setzen:

$$\mu = \frac{b(\vartheta_0 - \vartheta)[1 + \beta_1(\vartheta_0 - \vartheta) + \beta_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 +}{n_1\,\vartheta\,[1 + \alpha_1\,\vartheta + \alpha_2\,\vartheta^2 + \ldots]}$$

oder umgeformt:

$$\mu = A\,\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta}\,[1 + \varkappa_1\,\vartheta + \varkappa_2\,\vartheta^2 + \cdots],$$

worin $A, \varkappa_1, \varkappa_2 \ldots$ Constanten sind.

Ueber die relativen Werthe dieser Constanten lässt sich von vornherein nichts aussagen. Falls aber entweder die Relaxationszeit sehr viel rascher mit steigender Temperatur abnimmt, als die Rigidität, oder beide ziemlich gleichförmig mit steigender Temperatur abnehmen, dann sind $\varkappa_1, \varkappa_2 \ldots$ kleine Grössen, und als erste Annäherung erhält man dann für die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur:

$$\mu = A\,\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta}.$$

Wie weit diese vereinfachte Formel gilt, lässt sich nur durch den Vergleich mit Beobachtungen feststellen. In jedem Falle darf man sie nicht für Temperaturen anwenden, die dem kritischen Punkte nahe liegen. Da der Ausgangspunkt der Zählung der ϑ unbekannt ist, so setze ich in gewöhnlichen Celsiustemperaturen diesen Ausgangspunkt gleich t_1, die kritische Temperatur gleich t_0, eine variable Temperatur gleich t, dann ist:

1) Warburg u. Babo, Wied. Ann. **17.** p. 390. 1882.

$$\mu = A\frac{t_0 - t}{t - t_1}.$$

Hierin sind A und t_1 unbekannte Constanten für jede Flüssigkeit. Vorausgesetzt, dass die kritische Temperatur einer Flüssigkeit bekannt ist, und diese ganze Betrachtung, wie es sich zeigen wird, anwendbar ist, muss sich also die Reibung der Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen lassen durch zwei Constanten, während sich bisher zumeist mindestens drei Constanten als nothwendig erwiesen. Ausserdem hat die Constante t_1 hierbei eine bestimmte physikalische Bedeutung. Es muss t_1 so gross sein, dass es unterhalb des Gefrierpunktes der betreffenden Flüssigkeit liegt. Ist die kritische Temperatur unbekannt, so könnte man sie mittelst dieser Formel aus Reibungsbeobachtungen berechnen. In manchen Fällen liefert diese Berechnung auch thatsächlich gute Werthe. Allgemein kann sie es deshalb nicht, weil diese Berechnung darauf hinauskommt, ein kleines Stück einer Curve sehr weit über das Beobachtungsintervall hinaus zu verlängern.

Die Formel:

$$\mu = A\frac{t_0 - t}{t - t_1}$$

gestattet noch eine weitere Interpretation. Die Frage, für welche Temperaturen Beobachtungen an verschiedenen Flüssigkeiten vergleichbar seien, ist in Bezug auf Reibungsbeobachtungen schon von Graham, dann von Rellstab, Pribram und Handl, ins Auge gefasst worden, wie sie ja auch bei anderen Flüssigkeitsconstanten auftritt. Bei diesen können es in einigen Fällen die Temperaturen gleicher Dampfspannung sein (Kopp und Landolt), in anderen die Temperaturen, die gleiche Bruchtheile der kritischen sind (Van der Waals-Ostwald). Bei der Zähigkeit der Flüssigkeiten wurden schon Pribram und Handl[1]) durch ihre Versuche darauf geführt, sich die Frage zu stellen, ob nicht als correspondirende Temperaturen solche angesehen werden müssen, welche relativ gleiche Abstände von dem Siedepunkt und Schmelzpunkt der Substanzen hatten, für welche also, wenn

1) Pribram u. Handl, l. c. p. 125.

$s_1 s_2$ die Siedepunkte, $e_1 e_2$ die Erstarrungspunkte zweier Flüssigkeiten sind:

$$\frac{s_1 - t_1}{t_1 - e_1} = \frac{s_2 - t_2}{t_2 - e_2}$$

wäre. Da der Siedepunkt und Schmelzpunkt keine absoluten Punkte sind, sondern von den äusseren Verhältnissen abhängen, so ist diese Beziehung nicht rationell, wurde auch von den Verfassern nicht weiter verfolgt. Setzt man aber statt des normalen Siedepunktes den absoluten, d. h. die kritische Temperatur, und für die gewöhnliche Erstarrungstemperatur die absolute, die oben eingeführt ist, so führt diese Beziehung direct auf unsere Formel.

3. Die obige Formel habe ich auf alle Flüssigkeiten angewendet, für welche Reibungsbeobachtungen vorliegen, und für welche zugleich die kritische Temperatur bekannt oder zu berechnen ist. Solche Flüssigkeiten sind im ganzen 61 vorhanden, und von diesen werden 54 durch die ermittelte Formel sehr gut dargestellt, für sieben reicht die Formel nicht aus. Diese sieben Flüssigkeiten sind sechs Alkohole (alle untersuchten) und Aethyläther. Bei diesen schliessen sich einerseits die berechneten Werthe den beobachteten nicht gut an, andererseits ergibt sich ein Werth von t_1, der noch in den flüssigen Bereich fällt. Es ist möglich, dass für diese Flüssigkeiten die $\varkappa$ nicht verschwinden. Andererseits aber sind gerade für diese Flüssigkeiten die Reibungsbeobachtungen mit grossen Fehlern behaftet, welche wesentlich auch den Gang der Reibung mit der Temperatur betreffen, und die herrühren von nicht zu beseitigenden Resten von Wasser. So finden Graham einerseits und Pribram und Handl andererseits für einen mit möglichster Sorgfalt über Natrium rectificirten Alkohol:

	10	30	50°
Graham	83,33	55,66	39,46
Pribram und Handl	92	60	41.

Noch viel bedeutender sind die Abweichungen bei höheren Alkoholen. Zum Beispiel finden für Isopropylalkohol:

	10	30	50°
Pribram und Handl	184	103	60
Rellstab	111,8	76,8	50,6.

Mit Ausnahme dieser sieben Substanzen ist für alle Flüssigkeiten die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eine sehr gute. Wo mehrere Bestimmungen vorhanden sind, liegen die berechneten Werthe stets zwischen den Einzelbeobachtungen.

Von den benutzten kritischen Temperaturen sind einige lange bekannt und in Landolt und Börnstein's Tabellen enthalten. Ausserdem liegt eine Reihe von Bestimmungen derselben von Pawlewski[1]) und von Nadejdine[2]) vor. Pawlewski hat zugleich auf Grund seiner Versuche das Gesetz ausgesprochen, dass für homologe Flüssigkeiten die kritische Temperatur einen constanten Abstand von der normalen Siedetemperatur habe. Wenn auch dieses Gesetz, wie Ostwald[3]) zeigt, nicht streng richtig ist, so liefert es doch bis auf einige Grade angenäherte Werthe von t_0, und ich habe es deswegen, um das Material zu vervollständigen, benutzt, um für Flüssigkeiten einer homologen Reihe, für welche einige t_0 bekannt sind, die übrigen zu berechnen. Geringe Unterschiede in t_0 beeinflussen nämlich die Uebereinstimmung obiger Formel mit der Erfahrung nicht. Die direct beobachteten Werthe von t_0 sind im Folgenden durch ein α, die daraus berechneten durch ein β gekennzeichnet.

4. Die Flüssigkeiten, für welche die Berechnung möglich ist, sind im Folgenden nach Gruppen geordnet. Die Beobachtungen der Durchflusszeit sind von den meisten Beobachtern benutzt worden zur Berechnung der specifischen Zähigkeit, d. i. der Zähigkeit einer Flüssigkeit bei irgend einer Temperatur bezogen auf die des Wassers bei 0°, letztere gleich 100 gesetzt.

I. Fettsäuren.

Von den homologen Fettsäuren liegen Reibungsbeobachtungen vor für die ersten sechs Glieder. Von kritischen Temperaturen sind direct nur diejenigen für die Essigsäure zu $t_0 = 321{,}5$ und Propionsäure zu $t_0 = 339{,}9$ bestimmt.

---

1) Pawlewski, Beibl. **6.** p. 670. 1883; Chem. Ber. **16.** p. 3. 1883.

2) Nadejdine, Beibl. **7.** p. 678. 1883.

3) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. **1.** p. 300. 1885.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Darstellung gebe ich die Zahlen für die Gährungsbuttersäure, die von Rellstab einerseits und Pribram und Handl andererseits untersucht worden ist, ferner die für das erste und letzte Glied der Reihe:

Gährungsbuttersäure.

$t_0 = 363\ (\beta)$ $A = 17{,}333$ $t_1 = -44{,}19.$

$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Rellstab	110,2	101,3	92,4	83,5	77,4	71,5	66,2	61,7	57,6
Pribr. u. Handl	114	103	94,5	86	79	72	66,5	61,6	57,0
berechnet	112,9	101,9	92,6	84,7	77,8	71,8	66,5	61,8	57,6

Ameisensäure.

$t_0 = 301{,}4\ (\beta)$ $A = 19{,}881$ $t_1 = -36{,}725.$

$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Rellstab	122,5	109,7	99,2	89,7	81,7	74,9	68,2	62,0	57,0
berechnet	124	110,1	98,6	89,1	80,9	73,9	67,7	62,4	57,6

Capronsäure (gew. Iso).

$t_0 = 401\ (\beta)$ $A = 21{,}939$ $t_1 = -27{,}94.$

$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Rellstab	222,2	200,4	179,1	158,0	139,7	127,9	117,1	107,2	97,8
berechnet	226,0	197,4	175,3	155,8	140,4	127,7	116,6	107,1	98,7

Für die übrigen Säuren ist die Uebereinstimmung eine ebenso gute. Die Abweichungen liegen, wie an den Zahlen für die Buttersäure zu erkennen ist, durchweg im Bereiche der Beobachtungsfehler. In der folgenden Tabelle sind die benutzten Werthe von t_0 mit den berechneten von A und t_1 und den Namen der Beobachter (R. = Rellstab, P. u. H. = Pribram und Handl) zusammengestellt.

	Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.	Isobutters.	Isovalrians.	Isocaprons.
t_0	301,4 (β)	321,5 (α)	339,9 (α)	363 (β)	352 (β)	377 (β)	401 (β)
A	19,881	18,416	18,078	17,333	16,015	19,168	21,939
t_1	−36,72	−58,19	−66,46	−44,19	−49,43	−35,51	−27,94
Beobachter	R.	P. u. H.	P. u. H.	R. P. u. H.	P. u. H.	R.	R.

II. Ester.

Für die grosse Anzahl von Estern, für welche die Berechnung möglich ist, ist die Uebereinstimmung stets vorzüglich. Als Beispiel gebe ich die Zahlen für Normalpropylformiat und Isobutylacetat, das erste mit den direct beobachteten, das zweite mit den von Pribram und Handl daraus interpolirten Zahlen.

Normalpropylformiat.

$t_0 = 267,4\,(\alpha)$ $A = 15,22$ $t_1 = -107,6$.

$t =$	11,1	17,0	24,4	31,2	35,2	40,0	44,3	49,3	56,4
P. u. H.	33	30	28	26	25	23	22	21,5	20
berechn.	32,9	30,6	28,0	25,9	24,8	23,4	22,3	21,2	19,6

Isobutylacetat.

$t_0 = 295,8\,(\alpha)$ $A = 13,81$ $t_1 = -76,19$.

$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
P. u. H.	45,5	42,0	39,0	36,5	34,1	32,0	30,0	28,1	26,3	24,6	23,0
berechn.	45,8	42,2	39,1	36,4	34,0	31,8	29,8	27,9	26,2	24,6	23,2

Die Uebereinstimmung kann kaum besser sein. Die folgenden Tabellen enthalten die Zusammenstellung für alle untersuchten Ester. Es ist dabei zu bemerken, dass die Zahlen A und t_1 nicht unbeträchtlich verändert werden können, ohne die Uebereinstimmung aufzuheben, was natürlich an den Genauigkeitsgrenzen der Beobachtungszahlen liegt.

1. Methylester.

	Acetat	Propionat	Normal-butyrat	Isobutyrat	Isovalerat
t_0	239,8(α)	262,7 (α)	282 (β)	273,6(α)	296 (β)
A	13,896	13,62	13,44	16,37	18,15
t_1	−108,5	−96,5	−90,96	−113,6	−117,2
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	R.	P. u. H.	R.

2. Aethylester.

	Formiat	Acetat	Propionat	Normal-butyrat	Isobutyrat	Isovaler.
t_0	238,6(α)	256,5(α)	280,6 (α)	304,3 (α)	290,4 (α)	316 (β)
A	13,94	13,05	13,75	13,18	14,40	12,35
t_1	−114,8	−102,4	−89,59	−80,38	−86,52	−65,31
Beobachter	R. P. u. H.	R. P. u. H.	P. u. H.	R. P. u. H.	R. P. u. H.	R. P. u. H.

3. Normalpropylester.

	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Isobutyrat
t_0	267,4(α)	282,4 (α)	304,8 (α)	326,6 (α)	316 (α)
A	15,22	14,57	15,18	12,24	14,98
t_1	−107,6	−98,09	−81,74	−57,17	−76,97
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.

4. Isopropylester.

	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Isobutyrat
t_0	252,2(β)	272 (β)	292,8 (β)	314 (β)	305 (β)
A	15,24	14,67	15,35	14,93	13,81
t_1	−105,45	−92,14	−93,39	−76,13	−75,79
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.

5. Normalbutylester.

	Formiat	Acetat
t_0	288 (β)	305,9 (α)
A	15,32	13,49
t_1	−82,57	−67,04
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.

6. Isobutylester.

	Formiat	Acetat	Propionat
t_0	278,6 (β)	295,8 (α)	318,7 (α)
A	14,64	13,81	14,29
t_1	−79,44	−76,19	−69,56
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.

III. Haloidverbindungen der Fettreihe.

Die vollständige Berechnung gebe ich für Chlorkohlenstoff und Chloroform.

Chlorkohlenstoff.

$t_0 = 277{,}9$ (α) $A = 19{,}45$ $t_1 = -70{,}09$.

$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
Pribr. u. H.	65	60	56	52	48	45	42	39	37	35
berechn.	65,0	60,1	55,7	51,7	48,2	45,0	42,0	39,3	36,9	34,7

Chloroform.

$t_0 = 260$ (α) $A = 20{,}65$ $t_1 = -132{,}85$.

$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
Pribr. u. H.	36	34	32	30,5	29	27,5	26	25	24	23,5
berechn.	36,1	34,2	32,4	30,7	29,2	27,7	26,3	25,0	23,7	23,3

In der folgenden Tabelle sind alle Haloidverbindungen zusammengestellt, für welche die Berechnung möglich ist. Für Jodverbindungen liegt keine einzige Angabe der kritischen Temperatur vor.

Substanz	t_0	A	t_1	Beobachter
Chlornormalpropyl . .	218 (β)	18,038	−164,5	P. u. H.
„ isopropyl . . .	208 (β)	22,494	−192,42	„
„ „ butyl . . .	238 (β)	16,548	−113,75	„
„ „ amyl . . .	272 (β)	15,354	−104,95	„
Bromäthyl	236,0 (α)	16,45	−143,8	„
„ normalpropyl .	269 (β)	20,99	−163,65	„
„ isopropyl . . .	259 (β)	23,273	−171,65	„
„ „ butyl . . .	287 (β)	16,37	−102,14	„
„ „ amyl . . .	315 (β)	14,147	− 45,84	„
Aethylenchlorid . .	283 (α)	18,35	− 84,895	„
Aethylidenchlorid . .	254,5 (α)	24,17	−147,7	„
Chloroform	260 (α)	20,65	−132,85	„
Chlorkohlenstoff . .	277,9 (α)	19,45	− 70,09	„
Allylchlorid	240,7 (α)	26,56	−268,5	„

Die t_0 für die Chloralkyle sind aus dem bekannten Werthe für Chloräthyl berechnet, für welches natürlich keine Reibungsbeobachtungen vorliegen.

IV. Aldehyde. Ketone.

Von den Aldehyden ist nur eine ungefähre Bestimmung für die kritische Temperatur vorhanden, nämlich für Acetaldehyd von van der Waals[1]), welcher $t_0 = 181—182$ fand. Es ist daher rein hypothetisch, die Pawlewski'sche Regel auch für andere Aldehyde anzuwenden. Für Aceton liegen zwei Bestimmungen für t_0 von Sajotschewsky vor.

Aceton.

$t_0 = 235,2 \quad A = 17,915 \quad t_1 = -155,45.$

$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50
P. u. H.	24	23	22	21	20	19	18	17	16
berechn.	24,38	23,15	21,97	20,87	19,82	18,83	17,89	17,00	16,15

Die einzelnen Flüssigkeiten dieser Gruppe sind in folgender Tabelle enthalten.

	Acetaldehyd	Propylald.	Norm. Butylald.	Isobutylald.	Aceton
t_0	182 (α)	211 (β)	241 (β)	222 (β)	235,2 (α)
A	23,715	18,09	12,61	16,79	17,915
t_1	−244,5	−127,2	−54,75	−87,52	−155,45
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.

V. Aromatische Stoffe.

Für Benzol und Toluol sind die Berechnungen durchführbar und ergeben:

	t_0	A	t_1	Beobachter
Benzol	280,6 (α)	13,71	−78,35	P. u. H.
Toluol	320,8 (α)	12,11	−89,02	„

Die Anwendbarkeit zeigt folgende Berechnung für Toluol.

$t =$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
P. u. H.	41,4	38,2	35,4	33,1	31,1	29,3	27,6	26,2	25,0	23,8	22,6	21,4
berechn.	41,2	38,0	35,6	33,4	31,4	29,6	27,9	26,4	24,9	23,6	22,4	21,2

VI. Wasser.

Von Wasser existiren die meisten Reibungsbeobachtungen, dagegen ist der Werth der kritischen Temperatur nicht genau bekannt. Van der Waals[2]) nimmt $t_0 = 390^0$ an, und

1) Van der Waals, Continuität. Deutsch von Roth. p. 168. 1881.
2) Van der Waals, l. c. p. 134. 1881.

ich benutze diesen Werth. Der Anschluss an die Beobachtungen wird noch vollkommener, wenn t_0 noch etwas tiefer liegen sollte.

t = 390° $A = 7.338$ $t_1 = -28.619$.

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°
Poiseuille	100	85,2	73,5	64,3	56,7	—	45.2	37,0	30.8	—
Graham I	100	84.40	73.57	63.45	55,95	49,28	44,70	36,84	31,07	27.14
„ II	100	84,83	72,93	63.66	56.04	50,52	45.01	36.95	31.00	26.89
Rellstab	100	85,3	73.5	63,0	55,5	48,7	45,0	37,2	31.2	—
Sprung	100	84.93	72,18	63,86	56,23	50,47	45.14	37,08	31,245	26,76
Slotte	100	—	—	—	56,43	—	45.25	36,93	—	—
Wagner	100	—	—	63,9	56.2	50,3	44.6	36,7	31,7	—
berechnet	100	84,1	72,21	63,1	55,84	49,96	45.07	37,43	31.7	27.3

Die Uebereinstimmung ist gut und könnte noch besser werden, wenn man die absoluten Werthe berechnen würde, bei denen auch die Zahlen für 0° variiren. Ich habe noch mit dem so bestimmten Werthe von t_1 die jüngst von O. E. Meyer[1]) publicirten Zahlen über Wasser berechnet, wobei sich ebenfalls eine genügende Uebereinstimmung ergab, nämlich:

$t =$	8.7	10,1	12,5	15,5	17.8
O.E. Meyer	0,0141	0.0129	0,0127	0,0117	0,0110
berechnet	0,0142	0.0135	0,0126	0,0117	0,0110

$t =$	17,9	21.6	23.9	28.5	33,7
O.E. Meyer	0,0111	0,0102	0.0097	0.0089	0,0081
berechnet	0.0110	0.0101	0,0096	0,0087	0,0079

5. Nachdem also die Gültigkeit der Formel:

$$\mu = A \frac{t_0 - t}{t - t_1}$$

für eine grosse Reihe verschiedenartiger Substanzen nachgewiesen ist, wäre die nächste Aufgabe eine Vergleichung der Constanten für die verschiedenen Stoffe. Dabei sieht man zunächst, wie wesentlich verschieden die vergleichbaren Zähigkeiten ausfallen, jenachdem man sie bei übereinstimmenden oder bei gleichen Temperaturen vergleicht. So haben die Capronsäure einerseits und Chloroform andererseits sehr stark verschiedene Werthe von μ bei 10°, nämlich Capronsäure 222,2 und Chloroform 36. Die Werthe von A sind aber sehr wenig verschieden, nämlich für Capronsäure 21,939, für Chloro-

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 32. p. 653. 1887.

form 20,65. Ueberhaupt bewegen sich die Werthe von A bei allen untersuchten organischen Verbindungen nur im Intervall von 12 bis 24. Viel grössere Unterschiede zeigen die Werthe von t_1, resp. das gesammte Flüssigkeitsintervall $t_0 - t_1$ für die einzelnen Stoffe. Bei dem Versuch, gesetzmässige Beziehungen zwischen der Constitution und den Werthen von A, den vergleichbaren Zähigkeiten, zu finden, sieht man, dass, um dabei sichere Resultate zu erlangen, das Beobachtungsmaterial nicht exact genug ist; der Spielraum der Beobachtungsfehler überträgt sich auf die an sich wenig verschiedenen Werthe von A so, dass Willkür nicht ausgeschlossen ist. Indess sind doch einige klare Beziehungen schon bei dem vorhandenen, noch unvollkommenen Materiale erkennbar. Und zwar ergeben diese sich nicht an den Werthen A direct, auch nicht, wie man vermuthen könnte, an den Werthen nA, wobei n die Anzahl der Molecüle pro Längeneinheit ist[1]), sondern an den Zahlen $G = A/N$, wobei N die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit ist. Die Zahlen G sind vergleichbare Zähigkeiten, bezogen auf äquivalente Ausflussmengen, resp. bezogen auf je ein Molecül. Berechnet man diese Zahlen, so erhält man für die normalen Säuren $n = 1$ bis $n = 4$ und die Ester dieser Säuren folgende Werthe:

	Säure	Methylester	Aethylester	Norm. Propylester	Norm. Butylester	Isopropylester	Isobutylester
$n = 1$	747,7	—	942,3	1246,2	1725,2	1519,8	1593,0
$n = 2$	1039,0	1080,4	1246,8	1401,5	2034,5	1632,5	1802,2
$n = 3$	1320,5	1277,2	1539,2	1616,5	—	1993,6	2090,0
$n = 4$	1578,7	1506,5	1702,5	1780,0	—	2150,2	—

Diese aber zeigen folgende Differenzen für je eine in die Säure eintretende CH_2-Gruppe.

	Säure	Methyl	Aethyl	Norm. Propyl	Norm. Butyl	Isopropyl	Isobutyl
	291,3	—	304,5	155	309	236	209
	281,5	196,8	292,4	215	—	236	287
	258,2	229,3	163,3	164	—	156	—
Mittel	277,0	213,0	260,8	185	309	210	248

1) Hagenbach, Pogg. Ann. **109.** p. 358. 1860.

Die Mittelwerthe dieser Differenzen zeigen sich also nicht sehr verschieden voneinander, und zwar liegen die Abweichungen ganz in dem — durch Multiplication mit N vergrösserten — Intervall der Beobachtungsfehler. Aehnliche Beziehungen ergeben sich für die Chlor- und Bromverbindungen organischer Substanzen. Ob diese Beziehungen thatsächlich scharfe oder nur angenäherte sind, ob etwa noch feinere Unterschiede bei ihnen herrschen, lässt sich aus dem jetzt vorhandenen Beobachtungsmaterial nicht mit Sicherheit sagen. Vielmehr gehört dazu eine wesentlich grössere Genauigkeit und Uebereinstimmung der Reibungsbeobachtungen, als sie bisher erreicht ist.

München, Januar 1888.

V. *Die Methode der hohen Interferenzen in ihrer Verwendbarkeit für Zwecke der quantitativen Spectralanalyse; von Hermann Ebert.*

(Nach der Habilitationsschrift für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 3—5.)

I. Methode.

Durch die Versuche von Fizeau und Foucault[1]), Billet[2]), Mascart[3]), Ketteler[4]), J. J. Müller[5]), Ebert[6]) und Michelson und Morley[7]) über Interferenzen bei hohen Gang-

1) Fizeau et Foucault, Ann. de chim. et de phys. (3) **26.** p. 138. 1845 u. Compt. rend. **21.** p. 1155. 1845; Rapport de M. Babinet, Compt. rend. **26.** p. 680. 1848 u. Fizeau, Ann. de chim. et de phys. (3) **66.** p. 429. 1862 u. Compt. rend. **54.** p. 1237. 1862.

2) Billet, Compt. rend. **67.** p. 1000. 1868.

3) Mascart, Ann. de l'éc. norm. (2) **1.** p. 157. 1872.

4) E. Ketteler, Beobachtungen über die Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.

5) J. J. Müller, Ber. d. Sächs. Ges. der Wissensch. math.-phys. Cl. **23.** p. 19 u. Pogg. Ann. **150.** p. 86. 1871.

6) H. Ebert, Wied. Ann. **32.** p. 337. 1887.

7) Michelson u. Morley, Sill. Journ. (3) **34.** p. 427. 1887.

unterschieden ist gezeigt worden, dass die Interferenzfähigkeit des Lichtes, wenn sie auch an gewisse durch den Wechsel in der Schwingungsweise der leuchtenden Theilchen bedingte Grenzen unzweifelhaft gebunden ist, diese Grenzen jedenfalls sehr hoch liegen; so sah Mascart bei dem Natriumlicht noch Interferenzen bis zu Gangunterschieden von 105 000, Michelson und Morley erhielten noch bei 200 000 Wellenlängen Gangunterschied Interferenzen. J. J. Müller ist wohl der Erste gewesen, der die Methode der hohen Interferenzen auch zum Studium von Vorgängen an der Lichtquelle selbst herangezogen hat; ich komme auf die Versuchsergebnisse desselben weiter unten zurück.

Die Methode der hohen Interferenzen[1]) besitzt ihrer Natur nach eine grosse Anwendungsfähigkeit für Fragen, welche die Vorgänge bei der Lichtentwicklung betreffen. Sie gestattet in einzelnen Fällen die Mechanik des Leuchtens weiter zu verfolgen, als die übrigen spectralanalytischen Methoden, und tritt daher diesen ergänzend zur Seite. Nur in geringem Umfange wurde dieselbe jedoch seither für die genannten Zwecke verwendet. Es sei mir gestattet, im Folgenden einige Gesichtspunkte hervorzuheben, welche bei dieser experimentellen Verwendung in Betracht kommen können.

1) Veränderung der mittleren Wellenlängen der Spectrallinien. Die Methode ist ausserordentlich geeignet, kleine Aenderungen in der Brechbarkeit einer Spectrallinie, also Verschiebungen derselben zu erkennen. Ist λ die Wellenlänge der Spectrallinie, n_λ der ihr zukommende Brechungsexponent in der benutzten Interferenzplatte, $\varDelta$ die Dicke derselben an einer Stelle des Gesichtsfeldes, so entspricht jeder Verschiebung um eine Streifenbreite im Interferenzbilde eine Wellenlängenänderung $\delta\lambda$:

$$\delta\lambda = -\frac{\lambda}{2\varDelta n_\lambda} = -\frac{1}{m},$$

wenn m den Gangunterschied bezeichnet. Bei der grünen Quecksilberlinie habe ich an der Luftplatte des Newton'schen Farbenglases Interferenzen bei 80000 λ Gangunterschied leicht er-

1) F. Lippich, Wien. Ber. **72.** p. 335. 1875.

zeugen können. Man kann aber Streifenverschiebungen von $^1/_{10}$ Streifenbreite mit Sicherheit nachweisen und demnach im vorgelegten Falle Aenderungen bis zu $^1/_{800\,000}$ der Wellenlänge der Spectrallinie, d. h. $^1/_{800}$ des Abstandes der beiden Natriumlinien constatiren, oder eine Aenderung in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes um $^3/_8$ Kilometer.

Bei Anwendung von hinlänglich homogenem Lichte bietet also die Interferenzenmethode für die Messung von Verschiebungen der Spectrallinien eine Genauigkeit, welche durch directe spectrometrische Messungen nicht erreichbar ist.

Eine Hauptschwierigkeit dieser Methode liegt in der Fixirung der Interferenzstreifen auf der Interferenzplatte. Sie lässt sich fast vollkommen dadurch beseitigen, dass man die Interferenzplatten senkrecht zur Streifenrichtung auseinander schneidet, die eine Hälfte umkehrt und heliometerartig wieder neben die andere legt. Alsdann vergleicht man Streifen mit Streifen, jede Aenderung im Aussehen der Streifen z. B. bei Helligkeitsänderungen trifft beide Hälften in gleichem Maasse, dazu tritt noch der Vortheil, dass jede Verschiebungsgrösse sich verdoppelt und namentlich Beobachtungen über die Constanz der Streifenlage durch Beobachtungen von coincidirenden Streifenpaaren bei geeigneter Abblendung des Gesichtsfeldes eine grosse Schärfe erhalten können. (Vgl. die oben angeführte frühere Arbeit p. 341.) Die gegenseitige Lage der Interferenzstreifen lässt sich bis zu $^1/_{10}$ einer Streifenbreite bestimmen, eine Aenderung des Gangunterschiedes um $^1/_{20}$ Wellenlänge ist also noch merkbar; in dem oben angeführten Beispiele würde man also eine Verschiebung der Linie um $^1/_{1600}$ des Abstandes der beiden Natriumlinien noch feststellen können.

Es fragt sich nun, welche Bedeutung die so beobachteten kleinen Verschiebungen für die an der Lichtquelle vorgenommenen Veränderungen besitzen. Nur in den wenigsten Fällen wird durch diejenigen Einflüsse, welche die Verschiebung einer Spectrallinie hervorrufen, der Charakter derselben völlig unverändert gelassen. Selbst die homogenste Spectrallinie setzt sich aus einer Reihe von Elementarstrahlungen zusammen, die einander unendlich benachbarten Schwingungsperioden entsprechen, und deren Amplituden eine stetige Function der Wellenlänge

sind. Nach Hrn. Gouy[1]) ist die Helligkeit einer Spectrallinie dem Integral:

$$\int_{\lambda'}^{\lambda''} p\, d\lambda$$

proportional, wo p eine Strahlungsfunction mit dem Argumente λ ist, und die Grenzen des Integrales durch zwei Werthe λ' und λ'' gegeben sind, für welche der Betrag der Strahlungsfunction unter die Merklichkeitsgrenze sinkt. Man hat aber den verschiedenen Werthen von p entsprechend in dem durch eine Spectrallinie erzeugten Interferenzbilde ein Summenphänomen, und die bei der Uebereinanderlagerung der verschiedenen, den einzelnen Elementarstrahlen entsprechenden Interferenzsysteme resultirende Streifenlage ist nicht nur abhängig von der Lage des Intensitätsmaximums der Spectrallinie, sondern von der Gestalt der Function p, also auch der Form der Curve, welche die Intensitätsvertheilung in der Spectrallinie repräsentirt.

Für irgend eine Stelle, an welcher die Dicke der Interferenzplatte $= \varDelta$ (in derselben Einheit wie λ gemessen) ist, folgt, dass die Helligkeit dJ, welche von dem Spectrallinienelemente an der Stelle λ und von der Breite $d\lambda$ geliefert wird, bei senkrechter Incidenz der Strahlen auf die untere Plattenebene (sodass der innere Reflexionswinkel $= 0$ wird), proportional ist mit:

$$\frac{4p(\lambda) r^2 \sin^2 2\pi \dfrac{\varDelta n_\lambda}{\lambda}}{(1 - r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 2\pi \dfrac{\varDelta n^\lambda}{\lambda}}\, d\lambda.$$

Die Gesammthelligkeit an der betrachteten Stelle wird:

$$J = k \int_{\lambda'}^{\lambda''} \frac{4p(\lambda) r^2 \sin^2 2\pi \dfrac{\varDelta n_\lambda}{\lambda}}{(1 - r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 2\pi \dfrac{\varDelta n_\lambda}{\lambda}}\, d\lambda,$$

wo die Grenzen λ' und λ'' dieselbe Bedeutung wie oben haben, und k einen Zahlenfactor dartellt. Geht man von einer Stelle

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) 18. p. 5. 1879.

der Platte zur anderen, ändert sich also Δ stetig, so ändert sich auch J stetig, und zwar periodisch, entsprechend den aufeinander folgenden, allmählich ineinander übergehenden hellen und dunklen Interferenzstreifen. Dabei kann man für die geringe Anzahl von Interferenzstreifen, welche auf einmal in dem Gesichtsfelde zu sehen sind, annehmen, dass die gleichzeitig auftretenden Maxima und Minima der Intensität für alle hellen, resp. dunklen Streifen gleich hoch liegen (vgl. weiter unten.) Das Auge verlegt die Grenze eines hellen Streifens gegen die umgebenden dunkleren Partien und umgekehrt die eines dunklen gegen die helleren Theile dahin, wo der Werth der Helligkeit sich von dem ausgezeichneten Werthe um eine der Unterschiedsschwelle entsprechende Grösse entfernt hat. Es hängt demnach die scheinbare Breite der Streifen, sowie ihre Lage von $\partial J / \partial \Delta$ und damit von der Helligkeitsvertheilung in der Spectrallinie ab. Die Lage der Interferenzstreifen ist also bedingt sowohl durch die Lage der Spectrallinie im allgemeinen, von ihrer Breite und der Lage ihres Intensitätsmaximums, als auch von der Art ihres Helligkeitsabfalls. Streifenverschiebungen zeigen uns zunächst nur die Veränderung einer gewissen mittleren Wellenlänge an, die ebenso wohl von einer wirklichen Verschiebung der Spectrallinie, als auch, namentlich bei den minimalen Aenderungen, welche hier in Betracht kommen, von Veränderungen der Gestalt ihrer Intensitätscurve, im allgemeinen wohl von beiden Momenten bedingt ist.

Ueber diese Veränderung der mittleren Wellenlänge der Spectrallinien, welche bei allen denjenigen Processen, welche eine Verbreiterung der Linien herbeiführen, eine Rolle spielt (s. w. u.), geben die Beobachtungen der Lage der Interferenzstreifen einen Aufschluss; freilich ist gerade in dem erwähnten Falle der Linienverbreiterung der Anwendung der Methode eine gewisse Grenze gesetzt, wie weiter unten genauer ausgeführt werden soll. Hier ist noch hervorzuheben, dass wir bei allen Veränderungen, die wir in der Art der Lichtentwickelung vornehmen können, den dabei unvermeidlich eintretenden Veränderungen der Helligkeit nicht besonders Rechnung zu tragen brauchen, weil diese keinen Einfluss auf die Wellenlänge hat, wie ich in der früheren Arbeit gezeigt habe.

2) Die Interferenzfähigkeit des Lichtes. Eine weitere Anwendung der Interferenzen zum Studium von Vorgängen, die sich in der Lichtquelle selbst abspielen, beruht auf der directen Bestimmung des höchsten Gangunterschiedes, bis zu dem man im gegebenen Falle aufsteigen kann. Da zwei von demselben leuchtenden Theilchen ausgehende Strahlen nur dann interferenzfähig sind, wenn in der Zeit, welche zwischen ihrem Ausgehen von der Quelle verstrichen ist, an dieser selbst keinerlei Veränderungen vorgekommen sind, so geben diese maximalen Gangunterschiede ein Maass für die Zeitdauer, bis zu welcher die Theilchen in der Lichtquelle ungestört zu schwingen vermögen.

Herr Eilh. Wiedemann[1]) hat die hierher gehörigen Fragen vollkommen durchdiscutirt. Er zeigte, dass die Werthe der Maximalgangunterschiede im engsten Zusammenhang mit der mittleren molecularen Weglänge stehen müssen, und berechnete unter Zugrundelegung der Fizeau'schen Zahlen für das Natrium eine Weglänge, welche derselben Grössenordnung wie die von der kinetischen Gastheorie gelieferten Weglängen angehörte. Man kann auf diese Weise nur eine untere Grenze für die Dauer der freien Bewegung, d. h. eine untere Grenze der wirklichen Interferenzfähigkeit des Lichtes erhalten; denn es treten die folgenden, von E. Wiedemann hervorgehobenen Momente hinzu, welche uns die Interferenzstreifen früher verhüllen, ehe noch die eigentliche Grenze der ungestörten Emission erreicht ist. a) Von den sämmtlichen in der Volumeneinheit des leuchtenden Gases oder Dampfes enthaltenen Molecülen befindet sich in jedem Momente eine gewisse Zahl in der gegenseitigen Wirkungssphäre; dieselben führen mehr oder weniger gestörte Bewegungen aus und können daher nicht zu regelmässigen Interferenzen Veranlassung geben, sie erleuchten das Gesichtsfeld gleichmässig. Zu je höheren Gangunterschieden man übergeht, um so weniger Molecüle sind vorhanden, die hinreichend lange sich auf freien Bahnen bewegen, um Interferenzen von der betreffenden Höhe liefern zu können. Was wir beobachten, sind Grössen, die mit der

---

1) Eilh. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 503. 1878.

mittleren Weglänge in einem gewissen Zusammenhange stehen, der durch die Art der instrumentellen Hülfsmittel, sowie die Constanten unseres Gesichtssinnes näher bestimmt ist. b) Selbst von den auf derselben freien Weglänge ausgesandten Strahlen kommen nur die zur Interferenz, welche der Zeit zwischen denselben zwei aufeinander folgenden Zusammenstössen angehören. Dieselben vermindern sich in demselben Maasse, wie der Gangunterschied wächst, und die Zahl der das Gesichtsfeld gleichmässig erleuchtenden Bewegungen wird immer zahlreicher. Es hängt daher nur von unserem Vermögen, die regelmässigen Interferenzen neben den unregelmässigen zu erkennen, ab, bis zu welchem Gangunterschiede wir bei derselben Zeit freier Schwingungsbewegungen kommen können. Da beide Momente schon von E. Wiedemann a. a. O. genügend ausgeführt sind[1]), ist es klar, dass das daselbst stehen gebliebene „höchstens" auf einem Versehen beruht, durch welchen Hinweis jedenfalls auch das von Hrn. F. Lippich[2]) gegen die erwähnten Auseinandersetzungen erhobene Bedenken seine Berichtigung findet.

Aus der Bestimmung dieser unteren Grenze der Interferenzfähigkeit einer überwiegend grossen Anzahl von Molecülen, welche sich in einem leuchtenden Gase oder Dampfe hin und her bewegen, lässt sich die Frage entscheiden, ob wirklich die Störungen, welche in den inneren Bewegungen der Molecüle eintreten, bei dem Zusammenstosse gleichartiger Theilchen durchgreifender sind, als bei dem Zusammenstosse ungleichartiger, wie von Hrn. Liveing[3]) angenommen wird, und worauf noch einige andere Erscheinungen hinweisen. Eine Erhöhung der Temperatur dürfte die Interferenzfähigkeit weniger herabsetzen, als eine Vermehrung der Dampfmenge und des Druckes, d. h. der Zahl der gleichartigen Molecüle in der Volumeneinheit. E. Wiedemann hat eine hierauf gegründete Methode zur Ermittelung des Druckes auf der Sonnenoberfläche vorgeschlagen.[4])

1) Vgl. auch E. Wiedemann, Phil. Mag. (5) **10.** p. 123. 1880.
2) F. Lippich, Wien. Ber. **82.** Sep.-Abdr. p. 18. 1880.
3) G. D. Liveing, Chemical equilibrium the result of the dissipation of energy. Cambridge 1885. p. 92.
4) E. Wiedemann, Phil. Mag. (5) **10.** p. 123. 1880.

3) Breite der Spectrallinien. Auf die Interferenzfähigkeit des emittirten Lichtes ist noch von Einfluss die Breite der Spectrallinien. Auch die homogenste Spectrallinie besteht aus einem System von Elementarstrahlungen, deren Emissionsfähigkeit eine stetige Function p von λ ist. Es möge dieser Einfluss der Breite zunächst ohne Rücksicht auf die Vertheilung der Helligkeit in der Spectrallinie, sowie den in Betracht kommenden physiologischen Factor erörtert werden. Sind λ' und λ'' die noch wirksamen Randstrahlen der Spectrallinie, φ' und φ'' die entsprechenden Gangunterschiede für eine Plattendicke Δ, n der gemeinsame Brechungsexponent, so ist an der betrachteten Stelle die grösste Differenz der Gangunterschiede für die verschiedenen hier zusammentreffenden Wellenzüge angenähert gegeben durch:

$$\varphi' - \varphi'' = \frac{2\Delta n}{\lambda' \lambda''}(\lambda'' - \lambda'),$$

oder wenn die mittlere Wellenlänge λ_m und die Breite der Spectrallinie b eingeführt wird, so dass:

$$\lambda' = \lambda_m - \frac{b}{2}, \quad \lambda'' = \lambda_m + \frac{b}{2}$$

zu setzen ist, bei Vernachlässigung von b^2 gegen λ^2:

$$\varphi' - \varphi'' = \frac{2\Delta n b}{\lambda_m^2}.$$

Bei einer bestimmten Dicke Δ fallen die Minima von λ' auf die Maxima von λ'' und umgekehrt, die Streifen verschwinden, ohne dass die Grenze der Interferenzfähigkeit der Lichtquelle in dem oben näher bezeichneten Sinne erreicht zu sein braucht. Erfahrungsgemäss tritt dieses Verschwinden in Wirklichkeit schon viel eher als bei der wirklichen wechselseitigen Coincidenz der den Randstrahlen entsprechenden Maxima und Minima ein. Sehr gut lässt sich dies constatiren, wenn man bei Beleuchtung mit dem dichromatischen Natriumlicht successiv zu höheren Gangunterschieden aufsteigt und dadurch die den beiden Linien entsprechenden Curvensysteme einander näher und näher rückt. Noch ehe die Maxima des einen Strahlensystems vollkommen mit den Minimis des anderen coincidiren, was etwa bei 500 Wellenlängen Gangunterschied stattfindet, ver-

schwinden die Streifen in einem gleichmässig erhellten Gesichtsfelde. Aus den Versuchen von Hrn. Fizeau[1]), Hrn. Ketteler[2]) und mir selbst folgt, dass die Differenz der Gangunterschiede zweier sich über einander lagernder Interferenzsysteme an derselben Stelle der Interferenzplatte den Werth 0,3 λ nicht viel überschreiten darf, wenn Interferenzstreifen noch zu sehen sein sollen; zu einem ganz analogen Werthe gelangt Hr. Czapski[3]). Nehmen wir 0,3 λ als oberen Grenzwerth an, so folgt aus:

$$0{,}3\,\lambda = \frac{2\,\Delta n b}{\lambda_m^2}$$

für den erreichbaren Maximalgangunterschied M (in Wellenlängen):

$$M = \frac{0{,}15\,.\,\lambda_m^2}{n b}\,;$$

es besteht also ein hyperbolisches Abhängigkeitsverhältniss zwischen der Breite der Spectrallinie und der Maximalhöhe der beobachtbaren Interferenzen bei derselben mittleren Wellenlänge.

Die Hauptaufgabe, welche zu lösen ist, wenn man die unter 2) erwähnten Fragen beantworten will, besteht darin, den Einfluss, welchen die endliche Breite der Spectrallinien auf die Höhe des zu erreichenden Gangunterschiedes hat, gesondert zu bestimmen. Im allgemeinen müssen wir uns damit begnügen, Grenzwerthe der Interferenzfähigkeit einerseits, sowie der Breite der Spectrallinien andererseits aus den Beobachtungen abzuleiten. (Bei dem Natriumlicht eröffnet der Umstand, dass man hier zwei dicht bei einander liegende Linien hat, die Aussicht, die Trennung beider Factoren wirklich durchzuführen, worauf ich später zurückkommen werde). Hat man Interferenzstreifen bei einem Gangunterschiede M noch beobachtet, so ist erstens sicher, dass das Licht bis zu diesem Gangunterschiede interferenzfähig ist (untere Grenze), zweitens kann man aus dieser Beobachtung einen Schluss auf die obere Grenze der Breite

1) Fizeau, Ann. de chim. et de phys. (3) **66.** p. 429. 1862.

2) Ed. Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase p. 21. 1865.

3) S. Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **5.** p. 152. 1885.

der Spectrallinie machen, man findet die Grenze, welche die Breite sicher nicht überschritten hatte.

Um jedoch von dieser Anwendung der Beobachtungen über maximale Gangunterschiede einen vortheilhaften Gebrauch machen zu können, müssen die Beziehungen zwischen M und b genauer discutirt werden. Die oben abgeleitete Formel gibt die in Betracht kommende Beziehung nur in erster Näherung. Es wurden bisher zwei wichtige Factoren noch nicht berücksichtigt: erstens die Unterschiedsschwelle im Gebiete des Lichtsinnes, welche hier eine grosse Rolle spielen muss, und zweitens der Umstand, dass der Antheil der einzelnen Elementarstrahlen der Spectrallinien entsprechend den verschiedenen Werthen ihrer Strahlungsfunction $p(\lambda)$ bei dem Zustandekommen des Interferenzbildes ein sehr verschiedener ist.

Der einzige Versuch, der, soweit mir bekannt ist, bisher gemacht wurde, den Einfluss der Breite der Spectrallinien auf die maximale Höhe des Gangunterschiedes genauer zu discutiren, rührt von J. J. Müller[1]) her. Nach ihm folgt aus der endlichen Breite der Spectrallinien das Auftreten von Interferenzensystemen höherer Ordnung, welches bei dem allmählichen Uebergange zu immer höheren Gangunterschieden in einem Alterniren der Deutlichkeit der Interferenzstreifen seinen Ausdruck findet. Müller führt weiter aus, dass bei constantem Gangunterschiede eine allmähliche Verbreiterung der Spectrallinie zu demselben Resultate führen muss, wie bei constanter Breite der Spectrallinie eine Vermehrung des Gangunterschiedes, und stellte zur Bestätigung dieses Resultates der theoretischen Discussion Versuche mit Salzperlen an, welche er tiefer und tiefer in die Flamme des Bunsenbrenners schob, wodurch die Dampfmenge und damit die Breite der Spectrallinie vergrössert wurde. Mir ist es nie gelungen, bei Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, das von Müller beschriebene Alterniren in der Sichtbarkeit der Fransen zu bemerken; über die Wiederzunahme der Deutlichkeit von einer bestimmten Tiefe der Perle an, welche auch bei meinen Ver-

---

1) J. J. Müller, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wissensch. math.-phys. Cl. **23.** p. 19. 1871.

suchen zu bemerken war, aber nur dann, wenn man mit der Perle durch den Flammenmantel hindurch in den inneren, kühleren Raum kam, wo die Dampfmenge und damit die Inhomogenität der Spectrallinien wieder geringer wurde (siehe Abschnitt IV). Eine genauere Prüfung der Müller'schen Schlussweise lässt erkennen, dass dieselbe nicht berechtigt ist. Wenn zwei Elemente λ' und λ'' des Spectralbandes Strahlen liefern, welche cohärent sind, so können diese, falls sie unter einem kleinen Winkel irgend wo im Raume wieder zusammentreffen, daselbst eine resultirende Schwingung erzeugen, deren Periode $= \lambda' \lambda' / (\lambda' - \lambda'')$ ist. Durch das Zusammentreffen der beiden Strahlen λ' und λ'' werden „Lichtschwebungen" hervorgerufen. Die Wechselwirkung der beiden Strahlen müsste sich in einem Alterniren der Helligkeit aussprechen. Sollen diese Helligkeitsschwankungen aber für unser Auge sichtbar werden, so müssen die beiden erzeugenden Strahlen so nahe im Spectrum nebeneinander liegen, dass die Dauer einer Schwebung etwa $^1/_7$ Secunde beträgt. Um aber eine Schwebung von dieser Dauer zu erzeugen, müssen z. B. bei den Natriumlinien die beiden Elementarstrahlen in einem Abstande voneinander gewählt werden, welcher nur $^1/_{70\,000\,000\,000}$ des Abstandes der beiden Natriumlinien ist. Alle übrigen, weiter voneinander entfernten Elemente der Spectrallinie geben bei ihrem Zusammentreffen nur eine für das Auge gleichmässige Helligkeit. Bei der Zerlegung des gegebenen Spectralstreifens, welche Müller so vornimmt, dass bei einer gegebenen Distanz der Interferenzflächen der Gangunterschied von einer halben Wellenlänge gerade in zwei Theilen der Spectrallinie erzeugt wird, welche um $\frac{1}{2}\delta$, $\frac{1}{4}\delta$, $\frac{1}{8}\delta$, allgemein um $(\frac{1}{2})^r \delta$ voneinander entfernt stehen, finden sich freilich immer solche Elementarstrahlen vor, welche einander nahe genug liegen, um zu einer regelmässigen Schwebungserscheinung von genügend langer Periode Veranlassung zu geben, daneben kommen aber unendlich viele andere Strahlenpaare in Betracht, die eine andere Periode liefern. Der Gesammteffect ist also eine gleichmässige Erhellung.

Diese Betrachtung zeigt, dass man alle Elementarstrahlen als incohärent zu betrachten und einfach die Wirkungen zu

addiren hat, welche jeder einzelne an irgend einer Stelle der Interferenzplatte für sich hervorbringt. Dadurch gestaltet sich der Gang der Untersuchung wie folgt:

Die Helligkeit an irgend einer Stelle der Interferenzplatte bei senkrechter Incidenz ist gegeben durch:

$$J = k \int\limits_{\lambda'}^{\lambda''} \frac{4\,p(\lambda)\,r^2 \sin^2 2\pi \dfrac{\varDelta n}{\lambda}}{(1 - r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 2\pi \dfrac{\varDelta n}{\lambda}}\, d\lambda,$$

(s. o.) J ist eine Function von λ', λ'' und $\varDelta$, und zwar eine periodische Function von $\varDelta$.

Die Interferenzstreifen bleiben so lange sichtbar, als:

$$\frac{J_{\text{Max.}} - J_{\text{Min.}}}{J_{\text{Min.}}} > U,$$

d. h. so lange, als der relative Helligkeitsunterschied zwischen den hellen und dunklen Streifen über der Unterschiedsschwelle U des Auges für die betreffende Strahlengattung liegt. Sowie die Dicke $\varDelta$ einen Werth erreicht, für welchen:

$$\frac{J_{\text{Max.}} - J_{\text{Min.}}}{J_{\text{Min.}}} = U$$

wird, werden die Interferenzstreifen unsichtbar, sie verschwinden in dem gleichförmig erleuchteten Gesichtsfelde.

Die Werthe $U = U(\lambda)$ sind bekannt. Sowie man also die Function J selber kennt, kann man immer aus der Gleichung:

$$\frac{J_{\text{Max.}}}{J_{\text{Min.}}} - 1 = U$$

für das beobachtete $\varDelta$, bei welchem die Streifen eben verschwinden, auf das λ' und λ'' schliessen.

Die Function $J = J(\varDelta)$ bleibt nun so lange unbestimmbar, als über die Gestalt der Strahlungsfunction $p(\lambda)$ nichts Näheres bekannt ist. Die einfachste Annahme, die man machen kann, ist offenbar die, dass allen Theilen der Spectrallinie dieselbe Helligkeit zukomme, die Helligkeitscurve also eine der Abscissenaxe parallele Gerade von der Länge $\lambda' - \lambda''$ ist, die an ihren Enden geradlinig und senkrecht bis zum Werthe Null abfällt. Freilich hat Hr. Gouy[1]) gezeigt, dass dies nur

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) **18.** p. 14. 1879.

einer ersten Annäherung entspricht. Indessen kommt dieselbe in allen den hier in Betracht kommenden Fällen der Wahrheit sehr nahe, wofür mehrere der später zu erörternden experimentellen Ergebnisse sprechen.

Setzt man demnach:

$$p(\lambda) = a^2,$$

so ist das Integral auszuwerthen:

$$\int_{\lambda'}^{\lambda''} \frac{4a^2 r^2 \sin^2 2\pi \frac{\Delta n}{\lambda}}{(1-r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 2\pi \frac{\Delta n}{\lambda}} d\lambda$$

Dasselbe lässt sich in der Form schreiben:

$$J = \int_{x'}^{x''} \frac{A \sin^2 x \, . \, dx}{x^2 (1 + B \sin^2 x)} .$$

Eine Auswerthung liefert (s. Habilitationsschrift):

$$J = J_c + J_v,$$

wo die beiden Theile, aus denen J zusammengesetzt ist, die Form haben:

$$J_c = a^2 \cdot \frac{\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''}}{\left[\frac{1}{\lambda'} + \vartheta\left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''}\right)\right]^2},$$

$$J_v = -a^2 \cdot \frac{\frac{1-r^2}{1+r^2}}{2\pi n \left[\frac{1}{\lambda'} + \vartheta\left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''}\right)\right]^2} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{1+r^2}{1-r^2} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \frac{\sin 2\pi n \left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''}\right) \Delta}{\cos 2\pi n \left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''}\right) \Delta + \frac{4r^2}{(1-r^2)^2} \sin 2\pi n \frac{\Delta}{\lambda'} \sin 2\pi n \frac{\Delta}{\lambda''}}\right) : \Delta .$$

Die Intensität J an irgend einer Stelle der Platte setzt sich also immer aus zwei Theilen zusammen: 1) aus einem constanten Betrage J_c, der gleichförmigen Erhellung des Gesichtsfeldes, zu der 2) ein mit der Dicke variabler Werth J_v hinzutritt, der bald positiv, bald negativ ist und den Wechsel von hellen und dunklen Streifen bedingt. Bei der Ableitung der Formel wurde keinerlei Vernachlässigung gemacht; wenn

dadurch die schliessliche Gestalt der Function auch etwas complicirt geworden ist, so lässt sich doch aus ihr der allgegemeine Verlauf der Erscheinung bei zunehmender Dicke der Schicht, an welcher die Interferenzen erzeugt werden, erkennen:

Das variabele Glied stellt sich (abgesehen von constanten Factoren) als Bogen einer trigonometrischen Function dar, welche mit ihrem Argumente das Zeichen wechselt, dividirt durch den Gangunterschied selbst (derselbe ist, wie schon oben erwähnt, in denselben Einheiten wie die Wellenlängen ausgedrückt, d. h. durch eine sehr grosse Zahl dargestellt). Die trigonometrische Function enthält nur Glieder, deren Werth zwischen -1 und $+1$ liegt, und wird nie unendlich gross. Da der Bogen durch Δ selbst dividirt ist, so folgt, dass, ganz in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, die absolute Grösse der Helligkeitsschwankungen um den constanten Mittelwerth J_c mit wachsendem Gangunterschiede fortwährend abnimmt, d. h. die hellen und dunklen Streifen heben sich immer weniger von dem gleichmässig erleuchteten Grunde ab.

Wenn der absolute Betrag dieses Gliedes so klein geworden ist, dass das Verhältniss der durch dasselbe bestimmten Modificationen der mittleren Helligkeit zu der Helligkeit der Minima gleich der Unterschiedsschwelle geworden ist, so verschwinden die Interferenzstreifen und treten bei weiterer Steigerung des Gangunterschiedes Δ nicht wieder hervor, sondern sinken immer tiefer unter die Merklichkeitsgrenze hinab. Das Auftreten von Interferenzperioden höherer Ordnung im Müller'schen Sinne ist durch die Formel also ausgeschlossen.

Die Aufsuchung der Maximal- und Minimalwerthe selbst führt auf eine transcendente Gleichung, deren Wurzeln periodische Functionen des Gangunterschiedes Δ sind. Da die Formeln indess für den praktischen Gebrauch etwas unhandlich werden, so ist eine numerische Berechnung der in Betracht kommenden Ausdrücke der vollständigen analytischen Durchführung des Problems im gegebenen Falle vorzuziehen. Dieselbe kann unmittelbar an den oben für J ermittelten Werth anknüpfen und gestaltet sich, wie folgt: Ist bei irgend einer Lichtquelle durch den Versuch der Gangunterschied D ermittelt worden, bei dem die Streifen eben zu verschwinden anfangen, so führt man neben

der durch directe spectrometrische Messungen bestimmten mittleren Wellenlänge λ_m der Spectrallinie deren Breite b ein, sodass, $\lambda' < \lambda''$ vorausgesetzt,

$$b = \lambda'' - \lambda'; \qquad \frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{\lambda_m - \frac{b}{2}}, \qquad \frac{1}{\lambda''} = \frac{1}{\lambda_m + \frac{b}{2}},$$

$$\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} = \frac{b}{\lambda_m^2 - \left(\frac{b}{2}\right)^2}$$

wird, und berechnet für eine Reihe von zunächst willkürlich angenommenen Werthen von b die in dem oben für J_c gegebenen Ausdrucke enthaltene arc tg-Function für eine Reihe von Werthen von $\varDelta$, welche in der Nähe von dem gefundenen D liegen. Durch engeres und engeres Tabuliren wird man schliesslich den Maximalwerthen A_b dieser arc tg-Function immer näher kommen, wie sie den einzelnen Werthen von b entsprechen. Alsdann braucht man nur die Ausdrücke:

$$-2a^2 \frac{\frac{1-r^2}{1+r^2}}{2\pi n\left[\frac{1}{\lambda'} + \vartheta\left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''}\right)\right]^2} \cdot \frac{A_b}{D} : J_c$$

zu bilden (wobei der unbestimmte Factor ϑ herausfällt) und dieselben mit der Unterschiedsschwelle für die betreffende Strahlengattung zu vergleichen. Die beiden b-Werthe, für welche die berechneten Ausdrücke dieser Unterschiedsschwelle am nächsten liegen, enthalten den wahren Werth zwischen sich, dem man sich durch weitere Theilung des Intervalls und schliesslich durch Interpolation beliebig nähern kann. (Es ist hier der Quotient der Helligkeitsdifferenz mit dem mittleren Helligkeitswerthe, statt mit dem Werthe der unteren Helligkeit zu der Unterschiedsschwelle in directe Beziehung gesetzt; der dadurch entstehende Fehler ist hier indessen zu vernachlässigen. Nach Hrn. F. Lippich[1]) ist die Unterschiedsschwelle für das gelbe Natriumlicht gleich $^1/_{50}$; die Abweichung, welche sich ergibt, wenn man diesen Werth nicht, wie es gewöhnlich geschieht, auf die schwächere Reizintensität bezieht,

1) F. Lippich, Zeitschr. f. Instrumentenkunde p. 167. 1882.

sondern auf den Mittelwerth beider miteinander verglichenen Helligkeitswerthe, beträgt demnach in diesem speciellen Falle nur 1 Proc.; dies dürfte aber überhaupt die Genauigkeitsgrenze sein, bis zu der man bei Versuchen dieser Art gelangen kann.)

Man ist hiernach in den Stand gesetzt, unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Momente aus Beobachtungen über maximale Gangunterschiede die wirklichen Breiten der Spectrallinien numerisch zu bestimmen. Der ermittelte Zahlenwerth gibt immer die wirkliche Breite der Linie selbst, wenn nicht gerade die durch den Versuch ermittelte Grenze durch das Aufhören der Interferenzfähigkeit des Lichtes überhaupt bedingt ist. Jedenfalls gibt die berechnete Grösse auch dann noch eine obere Grenze für die Breite, auf deren Ermittlung es meist allein ankommt.

II. Apparate.

A. Die Interferenzenapparate.

1) Das Interferenzialspectrometer. Aus der Verbindung der zerschnittenen Interferenzplatten mit einem gewöhnlichen Spectralapparate entstand ein einfaches, aber sehr empfindliches Messinstrument, welches Wellenlängenänderungen mit einer grösseren Genauigkeit zu bestimmen gestattet, als es selbst mit dem empfindlichsten Spectrometer möglich ist, und für welches ich mir die Bezeichnung „Interferentialspectrometer" vorzuschlagen erlaube (Fig. 3).

An denjenigen Armen eines Spectralapparates, welcher das Beobachtungsfernrohr trägt, wird eine Trägerschiene angeschraubt. Der Ocularkopf des Beobachtungsfernrohres wird, nachdem vorher der Spectralapparat in gewöhnlicher Weise justirt worden ist, durch einen anderen ohne Oculare ersetzt, der genau in der Focalebene des Objectives eine Blende O enthält, deren innere Ränder der scheinbaren Krümmung der Spectrallinien entsprechend geschnitten sind. Durch die Blenden kann aus dem Spectrum jede beliebige Linie ausgeblendet werden. Wegen der sogleich zu beschreibenden weiteren Theile des Apparates ist es nicht möglich, das Auge unmittelbar vor die Blendenöffnung zu bringen und die Einstellung einer be-

stimmten Linie auf dieselbe direct vorzunehmen. Sehr bequem ist es, ein einfaches Ocular mit einem darunter stehenden kleinen totalreflectirenden Prisma zu verbinden. Das letztere hängt durch einen Ausschnitt in der oberen Hälfte der Ocularhülse bis zur Mitte des Fernrohres herab. Man kann alsdann durch das Ocular nach unten blickend die Ocularspaltöffnung mit der ausgeblendeten Spectrallinie scharf und deutlich sehen; nach vorgenommener Einstellung wird dieses Einstellungsocular mit dem Prisma wieder abgenommen.

Die durch den Ocularspalt gegangenen homogenen Strahlen werden in 27 cm Entfernung von einer Sammellinse parallel gemacht und fallen senkrecht auf die Interferenzplatten *P*. Der Träger derselben steht auf einem Schlitten, der in Schwalbenschwanzführung auf der Trägerschiene hingleitet und durch eine Klemmschraube in jeder Stellung feststellbar ist. Damit die Streifen gleichzeitig auf beiden Plattenhälften deutlich erscheinen, müssen die Rückflächen genau in einer Ebene liegen. Hierzu sind beide auf eine kreisförmige, vollkommen eben geschliffene und schwarzgebeizte dicke Messingscheibe aufgerieben, auf der sie durch zwei übergelegte schmale Gummibänder festgehalten werden; die Trennungsfuge beider Plattenhälften verläuft horizontal. Um die Stellung der Platte gegen die auffallenden Strahlen genau reguliren zu können, wird die messingene Trägerplatte durch eine Spiralfeder *A* gegen drei Stellschrauben C_1, C_2, C_3 (C_3 ist in der Figur nicht sichtbar) gezogen, welche durch den verticalen, direct auf dem Schlitten aufgeschraubten Träger geführt sind. Die Feder *A* ist in eine Federbüchse *E* eingeschlossen, welche in dem Träger befestigt ist.

Dicht unterhalb der Axe des Fernrohres ist ein kleines totalreflectirendes Prisma *D* mit verticalen Kanten befestigt. Wenn das Auge von der Seite her in dieses blickt, so kann es durch die Linse *L* hindurch auf die Oberfläche der Platte *P* accommodiren und die daselbst zu Stande kommenden Interferenzstreifen deutlich sehen. Die Linse *L* wirkt dabei als Lupe. Dem verschiedenen Accommodationsvermögen der verschiedenen Augen entsprechend ist die Entfernung Linse — Platte (*LP*) verschieden zu wählen. Durch geeignete Blenden *G* wird dem Auge einmal eine feste Stellung gegeben und an-

dererseits der in das Auge gelangende Strahlenkegel in geeigneter Weise beschränkt. Die Blendenöffnungen befinden sich in einem Messingblechstreifen, der in einer einfachen Führung verschiebbar ist. Durch eine kleine Aenderung der Neigung und die dadurch hervorgerufene Verschiebung der Streifen erkennt man, ob die beiden Plattenhälften richtig, d. h. mit ihren Verjüngungen gegeneinander liegen, in welchem Falle die Streifen nach entgegengesetzten Seiten bei jeder minimalen Lagenänderung wandern. Der Sinn der Keilverjüngung selbst wurde durch Streifenverschiebungen, die bei Vermehrung und Verminderung der Menge eines leuchtenden Dampfes (gewöhnlich Lithiumdampf) eintreten, festgestellt; deren Richtung durch Versuche am Newton'schen Glase vorher bestimmt worden war.

Bei der in Fig. 3 dargestellten Anordnung sind sämmtliche Theile in ein Rohr eingeschlossen, welches nach Abnahme des Beobachtungsoculares auf das Ocularende des Fernrohres aufgeschoben wird. *D* und *L* sind fest mit dem Rohre, das innen geschwärzt ist, verbunden. Der Interferenzapparat (Messingplatte *M*, Stellschrauben und Feder) sind am Boden des Rohres *B* befestigt, der nach Auflegen der Interferenzplatten kapselförmig auf das Rohrende aufgeschoben wird. Das seitlich angesetzte Ocularrohr *H* trägt eine Revolverblende *G*. Zur Lösung gewisser astrophysikalischer Aufgaben kann eine derartige Hülse mit Interferenzplatten mit dem Telespectroskop als Illuminator ohne Schwierigkeiten verbunden werden.

2. Interferenzapparat für hohe Gangunterschiede (Fig. 5). Der zur Ermittelung der Interferenzfähigkeit des Lichtes verschiedener Lichtquellen benutzte Apparat bestand im wesentlichen aus einem Newton'schen Glase, von dem die eine Componente durch eine sehr sorgfältig gearbeitete Stempelführung gegen die andere messbar bewegt werden konnte.[1]) Der Apparat stammt aus der Werkstatt des Hrn. Krille in Leipzig und wurde mir von Hrn. Geheimrath G. Wiede-

---

1) Eine Beschreibung einer ähnlichen Vorrichtung, mit der die von mir benutzte wenigstens im wesentlichen übereinstimmt, findet sich mit schematischer Seitenansicht bei A. Witz, Cours de manipulations de physique. Paris 1883 p. 392.

mann gütigst zur Verfügung gestellt, wofür ich hier meinen besten Dank ausspreche.

Die Gläser des Newton'schen Farbenglases haben 50 mm Durchmesser; das obere planconvexe Glas *A* (mit 11 m Krümmungsradius) ist in der Messingfassung *C* befestigt, welche durch drei Zugschrauben *D* und ebensoviele Druckschrauben *E* mit einem kreisförmigen, festen Messingrahmen *F* in Verbindung steht, der durch sechs Messingsäulen getragen wird. Diese Säulen ruhen auf dem Messingringe *G*, der mit dem Träger des Ganzen, dem Gestelle *H* fest verbunden ist. Zwischen den Führungsleisten *JJ* gleitet der Stempel *K*, welcher durch eine kräftige Feder *L*, (in einem Ausschnitt des Trägers *H* befindlich), fortwährend niedergezogen wird. Auf dem geschwärzten Tische *M*, der vom Stempel getragen wird, ist das Planparallelglas *B* aufgekittet. Durch die sechs Stellschrauben *D* und *E* kann die Stellung beider Gläser gegeneinander nach Belieben geändert und die Mitte des durch Reflexion an den Grenzflächen der zwischen *A* und *B* eingeschlossenen Luftschicht entstehenden Interferenzsystems nach jeder Stelle der Platte hingebracht werden. Die Führung des Stempels war bei dem von mir benutzten Instrumente eine so sichere, dass, wenn die Mitte des Curvensystems bei niedrigen Gangunterschieden an irgend eine Stelle gebracht war, dieselbe ungeändert daselbst verblieb, wenn man zu den höchsten Gangunterschieden überging und dabei die Gläser in einzelnen Fällen bis auf 17 mm voneinander entfernte.

Durch die Spiralfeder wird *K* auf den abgerundeten Kopf der kräftigen, stählernen Mikrometerschraube *N* gedrückt. Diese Schraube *N* bewegt sich in der mit dem Fussgestell des Apparates fest verbundenen Mutter *O* und erhält ausserdem dadurch eine sichere Führung, dass ihr langer Schaft *P* sich durch das gleichfalls mit *H* fest verbundene Lager *Q* bewegt.

Die Drehung dieser Mikrometerschraube durch den Beobachter geschieht vermittelst der mit Griffscheibe versehenen Stange *R*, welche den langen Trieb *S* in Bewegung setzt, in den das grosse Kammrad *T* eingreift. Die Ganghöhe der Schraube beträgt einen halben Millimeter. Auf der Vorderfläche des Stempels *K* ist eine Millimetertheilung angebracht.

Durch den Index U wird die Entfernung der beiden Newton'schen Gläser angezeigt; zugleich werden die ganzen Doppelumdrehungen von T gezählt. Mit der Schraube N ist die Scheibe V fest verbunden, deren Peripherie in hundert gleiche Theile getheilt ist. Durch den in einer Schwalbenschwanzführung leicht beweglichen und vermöge seiner eigenen Schwere fortwährend auf der Scheibe V gleitenden Index W kann somit die Entfernung der Interferenzgläser voneinander bis auf $^1/_{200}$ mm genau direct abgelesen, und bis $^1/_{2000}$ mm genau geschätzt werden.

Durch die Fussschrauben XX kann die Stellung der Interferenzgläser gegen die auffallenden Strahlen beliebig regulirt werden; die Durchbohrung Z in der Fussplatte Y des Apparates gewährt dem Schraubenschafte P den nöthigen Spielraum bei Beobachtung von Interferenzen mit sehr hohen Gangunterschieden.

Durch die Interferenz der an der Ober- und Unterfläche der planconvexen Linse reflectirten Strahlen erhält man neben dem zu beobachtenden Curvensystem stets noch ein zweites, ständiges, welches nahezu die Mitte der Interferenzplatte einnimmt. Um von diesem Systeme bei der Beobachtung möglichst wenig gestört zu werden, wurde die Axe der Planconvexlinse nicht genau senkrecht zur Oberfläche des darunter liegenden Planglases gestellt, sondern etwas gegen diese geneigt, sodass die Stelle geringster gegenseitiger Entfernung beider Gläser ausserhalb der Mitte zu liegen kam; dementsprechend lag die Mitte des an der Luftplatte zu Stande gekommenen Curvensystems mehr nach dem Rande des Gesichtsfeldes hin. Ausserdem war stets das Gesichtsfeld bis auf diejenigen Partien abgeblendet, wo die Interferenzringe das Maximum der Deutlichkeit zeigten.

Zur Beleuchtung dieses Interferenzapparates diente der schon bei früherer Gelegenheit benutzte Apparat.[1]) Derselbe sondert homogenes Licht aus, macht die Strahlen untereinander parallel und lässt sie senkrecht auf die Interferenzplatten fallen. Es war nur nöthig, den soeben beschriebenen Interferenzapparat

---

1) H. Ebert, Wied. Ann. 32. p. 357. 1887. Taf. III Fig. 3.

Fig. 5 an Stelle des früher benutzten, in der Fig. 5 auf Taf. III mit *F* bezeichneten Tischchens, welches die Interferenzplatten trug, zu stellen. Bei den unten mitgetheilten Versuchen war übrigens eine prismatische Zerlegung nicht nöthig, um das eintretende Licht hinreichend homogen zu machen. Wenn das Licht der Natriumflamme benutzt wurde, genügte es, an Stelle des Prismensatzes eine 1 cm dicke Schicht einer concentrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kali vor die Hülse *H* (vgl. die der früheren Arbeit beigegebene Fig. 3 a. a. O. Taf. III) des Beleuchtungsapparates zu stellen, um die grünen und blauen Strahlen der Bunsenflamme vollständig abzuhalten; in vielen Fällen konnte selbst diese wegbleiben.

Zur Einstellung des Interferenzapparates im Beleuchtungsapparate waren an der Unterfläche des Ringes, welcher die grosse Convexlinse *W* trug, zwei dünne Drähte so ausgespannt, dass sie sich genau in der Mitte der Ringöffnung kreuzten. Das Einstellungsverfahren selbst war das folgende: Nachdem der Arm P_2 in eine solche Höhe gebracht worden war, dass die Entfernung der Linse *W* von der Mitte der Hypotenusenfläche des totalreflectirenden Prismas *T* gleich der Brennweite der ersteren für die benutzte Strahlengattung war, wurde die Linse *W* aus ihrem Lager herausgenommen, und von oben her ein Senkel herabgelassen, dessen Schnur an die Endfläche des totalreflectirenden Primas angedrückt wurde. Der Ring wurde so lange in seiner Horizontalebene bewegt; bis der Durchkreuzungspunkt der Drähte genau an den Faden zu liegen kam. Auf die obere, ebene Fläche der Planconvexlinse des Newton'schen Farbenglases wurde eine Dosenlibelle gestellt, und durch gleichzeitiges Schieben des ganzen Interferenzenapparates und Drehen an den Fussschrauben wurde dem Apparate eine solche Stellung gegeben, dass die bezeichnete Fläche genau horizontal verlief und von der durch das Senkel bezeichneten Verticalen gerade in der Mitte getroffen wurde. Endlich wurde das Diaphragma *I* so gestellt, dass seine Oeffnungen stets in die genannte Verticale fielen, damit vom Beobachter so dicht wie möglich an der Endfläche des totalreflectirenden Prismas hin gesehen wurde. Dadurch kamen nur Strahlen zur Verwendung, welche an den äussersten Partien der Hypotenusen-

fläche des Prismas *T* reflectirt wurden, und man näherte sich den zur Erreichung hoher Gangunterschiede nöthigen experimentellen Bedingungen (s. o.) so sehr als möglich[1]); mit Hülfe des an den Begrenzungsflächen der Linse *W* und der ersten Fläche des Interferenzenapparates entstehenden Spiegelbildes des hellerleuchteten Prismas, welche sich decken müssen, lässt sich controliren, ob die Einstellung unverändert dieselbe geblieben ist.

B. Hülfsapparate.

Zu den unten beschriebenen Versuchen, bei denen Salzperlen verschieden tief in den Mantel der Flamme eingeführt wurden, ist ein Terquembrenner[2]) benutzt worden, weil bei diesem der schwach bläulich leuchtende Flammenmantel, welcher den heller leuchtenden inneren, grünlichen Kegel umgibt, bedeutend dicker als bei dem gewöhnlichen Bunsenbrenner ist. Dabei war die Flamme 9 cm, der innere Kegel 3 cm hoch; an der breitesten Stelle der Flamme, an welcher die Salzperlen eingeführt wurden, war der Flammendurchmesser 22 mm; der Durchmesser des inneren Kegels in der gleichen Höhe betrug 6 mm, sodass der einzuführenden Salzperle ein Weg von 8 mm von einer Begrenzungsfläche des Flammenmantels zur anderen zur Verfügung stand. Die Perlen wurden durch wiederholtes Eintauchen von Platindrähten in die geschmolzenen Salze erhalten.

Bei den folgenden Versuchen handelte es sich darum, die Salzperlen völlig gleichmässig und immer bis zu messbaren Tiefen in den Flammenmantel einzuführen; damit dies vom Beobachter selbst geschehen konnte, ohne dass er seinen Platz am Ocularende des Interferenzialspectrometers zu verlassen brauchte, wurden die Glasröhrchen mit den Platindrähten von einer in Fig. 4 dargestellten Hebelvorrichtung getragen. Die-

1) Ein vollständig genauer Parallelismus und senkrechtes Auffallen aller Strahlen ist infolge der sphärischen Abweichung auch hier noch nicht erreicht; gegen die übrig bleibende schwache Divergenz, resp. Convergenz ist die Abweichung infolge der genannten Neigung beider Interferenzgläser gegeneinander zu vernachlässigen.

2) A. Terquem, Compt. rend. **91.** p. 1484. 1880; Beibl. **4.** p. 612.

selbe besteht im wesentlichen aus der Stange AB, die ihren Drehpunkt in C hat und durch die Schnur AF, welche sich um die Rolle F wickelt, gegen die Feder E gezogen wird. Um bei sehr flüchtigen Salzen mehrere Perlen rasch hintereinander untersuchen zu können, trägt dieser Arm eine Rolle M, an welche vier Platindrähte gesteckt werden können. Durch den Schnurlauf N kann der Beobachter am Ocularende des Apparates dieselbe drehen; ein Echappement mit der Feder O sichert die genaue Einstellung der Perlen.

Wo es sich darum handelte, dauernd eine möglichst gleichmässige Färbung der Flammen zu haben, wurde das von mir schon bei einer früheren Gelegenheit[1] verwendete, von Hrn. Gouy[2]) angegebene Verfahren benutzt, die Salze in bestimmten Mengen Wassers zu lösen, die Salzlösung zu zerstäuben und den feineren Staub derselben der dem Brenner zugeführten Luft beizumischen. Es wurde dementsprechend der frühere Apparat mit nur unbedeutenden Modificationen verwendet. (Aus Versehen sind in der Beschreibung des Apparates zwei falsche, mit den Bezeichnungen in der Figur nicht übereinstimmende Buchstaben stehen geblieben. P. 347, Z. 15 v. o. muss S statt σ stehen, und p. 350, Z. 4 v. u. ist D' statt O' zu lesen.)

In den Fällen, wo die Dampfmenge in der Flamme unter sonst völlig ungeänderten Bedingungen schnell hintereinander gewechselt werden sollte, wurden die zu zerstäubenden Lösungen nicht in das Gefäss gegossen, in dem die Zerstäubung selbst stattfand, und von dort durch den Zerstäuber angesaugt, sondern aus Mariotte'schen Flaschen mit einem kleinen Ueberdruck dem Zerstäuber zugeführt. Dabei waren mittelst eines Dreiweghahnes immer je zwei Flaschen mit verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes mit dem Zerstäuber durch Schläuche verbunden, sodass durch Drehen des Hahnes unmittelbar hintereinander die eine oder andere Lösung mit dem Zerstäuber in Verbindung gesetzt werden konnte. Die Zeit, welche verstrich, ehe sich die Wirkung des Wechsels der Lösungen an der Flamme bemerklich machte, betrug nur wenig mehr als eine Minute, falls nicht allzu concentrirte Lösun-

1) Wied. Ann. **32.** p. 345f. 1887.

2) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) **18.** p. 23f. 1879.

gen verwendet wurden. Es wurde immer die schwächer concentrirte Lösung zuerst zerstäubt; nach jedem Paar von Flaschen wurde eine Flasche mit destillirtem Wasser zum Ausspülen des Apparates eingeschaltet.

Ueber die Art, wie die von dem Apparate in der Minute verbrauchte Gas- und Luftmenge bestimmt wurde, s. w. u.

Wenn zwei Brenner hintereinander benutzt wurden, waren die Zuleitungen erst unmittelbar vor dem Eintritt in die Brenner gegabelt.

III. Grenzen der Methode.

1. Die durch eine einseitige Linienverbreiterung hervorgerufenen Verschiebungen der Interferenzstreifen können in keinem Falle viel mehr als eine ganze Streifenbreite betragen. Denn treten zu einer hinreichend schmalen Linie Partien von derselben Helligkeit einseitig hinzu, so lagern sich neben die Maxima der schon vorhandenen Interferenzstreifen einseitig neue hinzu. Da sich aber die Helligkeiten an jedem Punkte einfach addiren, so werden die resultirenden Interferenzmaxima die des ursprünglichen Linienelements immer mehr an Helligkeit übertreffen; gleichzeitig rücken die neuen Maxima immer weiter vorwärts, dem Sinne der fortschreitenden Verbreiterung in der Lichtquelle entsprechend. Die Minima werden gleichfalls immer heller und werden dabei immer mehr gegen die neuen Maxima hingeschoben. Dieselben verschwinden vollkommen, wenn die Breite des Spectralbandes eine solche geworden ist, dass bei dem betreffenden Gangunterschiede die Maxima des vorgeschobenen einen Randes gerade wieder auf die Maxima des anderen fallen; denn dann ist die ganze Platte mit gleich hellen Maximis stetig erfüllt. Dies tritt ein, wenn die Randstrahlen einen gerade um eine ganze Wellenlänge verschiedenen Gangunterschied bei der betreffenden Plattendicke besitzen. Die ursprünglichen Minima sind bei diesem Processe über die Plätze der ursprünglichen Maxima hinweg um eine Strecke gewandert, welche genau einer Streifenbreite entspricht. Treten noch neue Linienelemente zu den ursprünglichen hinzu, so addiren sich die durch dieselben im Interferenzbilde hervorgerufenen Helligkeiten zu den schon vorhandenen. Anfangs wird der

dadurch an den Stellen der Maxima hervorgerufene Helligkeitszuwachs unmerklich sein, nur bei weiterer Verbreiterung können relative Minima zwischen den sehr stark gehobenen Maximis vorübergehend wieder sichtbar werden. Sie sind sehr verwaschen und undeutlich, verschwinden rasch wieder und lassen kaum mehr eine Verschiebung erkennen. Ist die Differenz der Gangunterschiede für die Randstrahlen erst gleich zwei Wellenlängen geworden, so ist die Gesammthelligkeit des Gesichtsfeldes bereits eine so grosse geworden, dass neue Maxima bei weiter gehender Verbreiterung der Spectrallinie sich nicht mehr genügend abheben, um bemerklich zu werden. Messen und die Richtung der Streifenverschiebung wirklich bestimmen, kann man demnach nur so lange, als sich die Wanderung der Minima auf die erste Streifenbreite beschränkt.

In Wirklichkeit lässt sich auch diese Verschiebung um die erste ganze Streifenbreite nicht vollständig mit dem Auge verfolgen, weil unser Auge dunklere Partien in einem hellen Felde nur dann noch erkennt, wenn der relative Helligkeitsunterschied den Werth der Unterschiedsschwelle übersteigt. Ferner haben wir im allgemeinen wohl immer eine zweiseitige, aber nach der einen Seite stärkere Verbreiterung. Dieser Umstand schiebt die Grenzen, bis zu welchen die Streifenverschiebungen verfolgt werden können, noch weiter zurück. Dagegen geht die Verbreiterung einer Linie wohl meist in der Weise vor sich, dass zu den schon vorhandenen Schwingungen Nebenschwingungen treten, deren Amplituden nur allmählich zu bedeutenderen Werthen anwachsen. Infolge dessen tritt das Verschwinden der Interferenzstreifen erst etwas später ein, als es in dem Falle einer Verbreiterung mit durchweg gleichbleibender Intensität geschehen würde.

Die Grenze, bis zu welcher man bei einem gegebenen Gangunterschiede die Verbreiterung einer Linie verfolgen kann, setzt aber der Methode an sich keine Schranken: man braucht nur dünnere Platten anzuwenden, um das Phänomen weiter zu verfolgen. Umgekehrt kann man durch die Anwendung immer dickerer Platten immer frühere Stadien des Verbreiterungsprocesses beobachten.

2. Für das Studium der hohen Interferenzen kommen

hauptsächlich zwei Erscheinungen in Frage: 1. die Fizeau'schen Interferenzcurven gleicher Dicke und 2. die Mascart[1])-Lummer'schen[2]) Interferenzcurven gleicher Neigung. Bei der erstgenannten Erscheinung kann man wegen der endlichen Grösse der Pupillenöffnung nie das Zusammentreffen in einem Punkte von Strahlen hindern, welche unter verschiedenen Neigungen die Interferenzplatte verlassen und dementsprechend verschiedene Wege in derselben zurückgelegt haben; dadurch erleiden die nach der ersten Art erzeugten Interferenzerscheinungen eine um so grössere Störung, je grösser die benutzten Gangunterschiede sind. Der Einfluss dieser verschiedenen Neigung der an einer Platte von verschiedener Dicke zur Interferenz gelangenden Strahlen einer endlich ausgedehnten Lichtquelle ist zuerst von Verdet[3]), später von den Herren O. Lummer[4]) und S. Czapski[5]) genauer discutirt worden.

Verdet findet, dass bei einem Gesammtgangunterschiede von k Wellenlängen der an einer Platte mit dem Brechungsexponenten n erzeugten Interferenzen, bei senkrechter Incidenz Differenzen in den Gangunterschieden der an einem Punkte der Netzhaut zusammentreffenden Strahlen bis zu:

$$\frac{k\alpha^2}{2n^2}\ \text{Wellenlängen}$$

vorkommen können, wenn α den scheinbaren Radius der Pupillenöffnung des Auges, resp. der vor dasselbe gebrachten kleineren Blendenöffnung ist. Dadurch ist die Höhe des Gangunterschiedes, bei der man noch deutliche Interferenzstreifen beobachten kann, an eine gewisse Grenze gebunden, welche in keiner näheren Beziehung zu der Interferenzfähigkeit des Lichtes an sich steht.

Von einem derartigen störenden Einflusse werden die Interferenzerscheinungen der zweiten Klasse selbst bei sehr hohen Gangunterschieden nicht betroffen. Dieselben empfehlen sich daher scheinbar mehr für die hier in Frage kommenden Zwecke.

---

1) Mascart, Ann. de chim. et de phys. **23.** p. 116. 1872.

2) O. Lummer, Wied. Ann. **23.** p. 49. 1884.

3) E. Verdet, Wellentheorie des Lichtes; deutsch von K. Exner **1.** p. 72. 1881.

4) O. Lummer, Wied. Ann. **23.** p. 76. 1884.

5) S. Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenk. **5.** p. 149. 1885.

Ihrer Anwendung zum Aufsuchen der mit einer Lichtquelle erreichbaren maximalen Gangunterschiede stehen indessen grosse praktische Schwierigkeiten im Wege; sie erfordert einen hohen Grad von Planparallelität der benutzten Interferenzplatte; benutzt man beispielsweise bei senkrechter Incidenz ein paralleles Strahlenbündel von 12 mm Durchmesser, so darf auf dem benutzten Flächenstück von nur 12 mm Durchmesser die Abweichung von der Planparallelität der Begrenzungsflächen an keiner Stelle eine Bogensecunde erheblich übersteigen.[1]) Beschränkt man aber das Strahlenbündel, so nimmt die Helligkeit und damit die Deutlichkeit der Streifen erheblich ab.[2]) Ausserdem dürfte es wohl nie möglich sein, eine Anordnung so zu treffen, dass eine Platte von variabler Dicke den hier erforderlichen Grad von Planparallelität beibehält (z. B. eine Luftplatte selbst bei der sorgfältigsten Stempelführung). Die Veränderlichkeit des Gangunterschiedes mit der Neigung der Platte gibt hierfür wegen des Auftretens der „neutralen Punkte" und des engen Zusammenrückens der Streifen namentlich bei den dicken Platten keinen hinreichenden Ersatz. Indess vermag die Methode einzelne werthvolle Beobachtungsdata zu liefern, indem sie z. B. in Fällen, wo die Methode der Curven gleicher Dicke keine Interferenzfähigkeit mehr anzeigt, erkennen lässt, wie sich die Erscheinung unabhängig von störenden Einflüssen der verschieden geneigten Strahlen gestaltet, denen die andere Methode ausgesetzt ist. Dieser störende Einfluss fällt aber in Wirklichkeit überhaupt weit ausserhalb der hier in Frage kommenden Beobachtungsgrenzen. Denn nimmt man an, man könnte die Ringe nur dann noch erkennen, wenn die Differenz der Gangunterschiede an einer Stelle noch nicht oder höchstens den Betrag von 0,3 Wellenlänge erreicht (vgl. o. p. 47), so kann man unter Zugrundelegung dieses Werthes nach der oben (p. 64) citirten Verdet'schen Formel[3]) berech-

1) S. Czapski, l. c. p. 152.

2) O. Lummer, l. c. p. 79.

3) Die von Verdet zunächst nur für eben und parallel begrenzte Platten abgeleitete Formel kann auf die Luftplatte des Newton'schen Farbenglases ohne weiteres angewendet werden, da man jedes Element derselben in erster Näherung als planparallel ansehen kann (vgl. A. Wangerin, Pogg. Ann. **131.** p. 497. 1867).

nen, bis zu welchem Gangunterschiede k man infolge dieser Störung höchstens noch das Auftreten der Interferenzstreifen erwarten kann. Für den von mir benutzten Apparat berechnet sich die durch die Neigung der interferirenden Strahlen bedingte Grenze der maximalen Gangunterschiede alsdann folgendermassen. Die Interferenzplatte liegt 105 mm unter der biconvexen Beleuchtungslinse von der Brennweite 257 mm. Die von jedem Punkte der Platte kommenden Strahlen divergiren nach dem Durchgange durch die Linse so, als ob sie von einem Gegenstande kämen, der:

$$\frac{105 \times 257}{152} = 178 \text{ mm}$$

unter der Linse liegt. In einer Entfernung von 260 mm von der Linse treffen sie auf die Scheibe, welche die Blendenöffnungen enthält. Die Halbmesser der sechs Blenden sind:

Blende Nr. 1 : 1,3, 2 : 1,0, 3 : 0,8, 4 : 0,6, 5 : 0,4, 6 : 0,2 mm.

Die halben Oeffnungswinkel α der durch diese Blendenöffnungen gelangenden Strahlenbündel sind demnach der Reihe nach (in Bogenmaass) gleich:

$$^{1}/_{337}, \quad ^{1}/_{438}, \quad ^{1}/_{548}, \quad ^{1}/_{730}, \quad ^{1}/_{1095} \text{ und } ^{1}/_{2190}.$$

Da für die benutzte Luftplatte $n = 1$ ist, so folgt aus der Gleichung:

$$k\alpha^2 \leqq 0{,}6,$$

für die erreichbaren Maximalgangunterschiede k bei:

Blende Nr.	1 : 68 000,	2 : 115 000,	3 : 180 000	Wellenlängen
„ „	4 : 320 000,	5 : 719 000,	6 : 2878 000	„

Diese Zahlen beweisen, dass schon von der zweitengsten Blendenöffnung an die durch die verschiedene Neigung der interferirenden Strahlen hervorgerufenen Störungen der Curven gleicher Dicke, bei der getroffenen Anordnung weit über jenen Grenzen liegen, an die man aus anderen Gründen, namentlich wegen der Unhomogenität der Spectrallinien gebunden ist.

3) Geht man zu höheren und immer höheren Gangunterschieden über, so reducirt sich die Fläche der Interferenzgläser, wo die Streifen deutlich erscheinen, immer mehr und mehr. Dabei ist es nicht die Mitte des Interferenzbildes, welche deutlich bleibt, sondern die Stellen grösster Deutlichkeit pflegen sich auf Interferenzringe zurückzuziehen, welche etwa um

8 bis 10 Streifen von der centralen Stelle entfernt liegen. Durch Bewegen der Blendenöffnung kann man diese Partien grösster Deutlichkeit meist auf grössere Strecken hin längs der sichtbaren Streifen verschieben. Beim Uebergange zu kleineren Blendenöffnungen werden die sichtbaren Streifen etwas schärfer, indessen dehnt sich das Sichtbarkeitsgebiet an sich nicht wesentlich aus. Die Abgrenzung des ausgezeichneten Theiles ist nicht scharf, sondern die Streifen gehen ganz allmählich in die diffuse Erhellung der übrigen Partien über.

Für die Erklärung dieser Erscheinung kommt zunächst in Betracht, dass nach den Untersuchungen der Hrn. L. Sohncke und A. Wangerin[1]) die Ringe nur bei genau senkrechter Incidenz wirklich an der oberen Fläche des Newton'schen Farbenglases zu Stande kommen. In jedem anderen Falle liegen sie auf einer Regelfläche dritter Ordnung, welche zwischen den Begrenzungsflächen der Interferenzplatte liegt, und werden gleichzeitig um so undeutlicher, je weiter man sich von der Mitte nach dem Rande hin entfernt, zu je höheren Interferenzen man demnach aufsteigt.

Nun ist die Bedingung senkrechter Betrachtung aber streng immer nur für eine gewisse, durch die Stellung des Diaphragmas mit den Blendenöffnungen bestimmte Partie des Interferenzbildes erfüllt. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes, sowie der störenden Einflüsse der unvermeidlichen kleinen Abweichungen der Grenzflächen der Interferenzplatte von der regelmässigen geometrischen Form erklärt sich die beschriebene Erscheinung vollkommen. (Die Ableitung vgl. in der Habilitationsschrift selbst, wo auch gezeigt wird, dass die Zahl der störenden Unregelmässigkeiten der Begrenzungsflächen für einen Punkt des Interferenzbildes mit dem Quadrate der Dicke der Interferenzplatte wächst.)

Hr. Lummer weist auf die Thatsache hin, dass Fizeau an einer Glasplatte von mehr als 12 mm mit einem Gangunterschied von über 60 000 Wellenlängen für mittlere Strahlengattungen noch Interferenzstreifen erkennen konnte, was bei einer Luftplatte von 15 mm Dicke, aber nur 50 000 Wellen-

1) L. Sohncke u. A. Wangerin, Wied. Ann. **12.** p. 1 u. 201 1881.

längen Gangunterschied nicht mehr möglich war, und fährt dann fort: „Es lässt sich hier schwer entscheiden, welcher Umstand das Ausbleiben der Ringe bewirkt, noch weniger aber daraus ein definitives Urtheil darüber fällen, wie lange die Schwingungsweise eines Aethertheilchens sich constant erhält.“

Da die Zahl der in einer gegebenen Dicke enthaltenen Wellenlängen proportional mit dieser zunimmt, so kann die durch die grössere Dicke (15 mm) der Luftplatte hervorgerufene Störung den Umstand mehr als compensiren, dass in der dünneren Glasplatte die einzelnen Wellen im Verhältnisse von 3 zu 2 kürzer sind. Denn die durch die kleinen Dickenverschiedenheiten an einer Stelle bedingten störenden Verschiedenheiten der Gangunterschiede sind im Falle der Luftplatte procentisch in den entsprechenden Wellenlängen ausgedrückt, grösser als an der Glasplatte, wodurch ein Verschwinden der Interferenzstreifen an ersterer bei viel niedrigeren Gangunterschieden als bei letzterer eintreten muss.

IV. Versuche.

1) Ueber die Verbreiterung der Linien farbiger Flammen. Die Untersuchung der Verbreiterung der Spectrallinien unter gewissen äusseren Bedingungen ist eines der Hauptprobleme der Spectralanalyse geworden. Doch wissen wir über die Quantität dieser Verbreiterungen bei bestimmter Abänderung der Bedingungen, unter denen das Leuchten stattfindet, so gut wie noch gar nichts; und doch ist dies nöthig, ehe wir die eigentliche Ursache dieser Verbreiterungen erkennen können. Vor allen Dingen erscheint es wichtig, die ersten Stadien der Verbreiterung und das dabei stattfindende einseitige oder zweiseitige Wachsen der Linien zu verfolgen, Stadien, wo der linienartige Charakter der Linien noch erhalten bleibt. Eine Feststellung der hier auftretenden Verhältnisse ist für die Astrophysik unumgänglich nöthig, da die Anwendung des Doppler'schen Principes zur Bestimmung der Bewegung der Sterne voraussetzt, dass die mittleren Wellenlängen einer Spectrallinie unverändert bleiben.

Im Folgenden ist eine Reihe diesbezüglicher Versuche mitgetheilt, welche mit den Linien leicht flüchtiger Metallsalze an-

gestellt wurden, wie sie durch Einführung von Salzperlen in die nichtleuchtende Flamme eines Gasbrenners erhalten werden. Die Lichtentwickelung ist dabei nicht an allen Stellen der Flamme eine gleich intensive; schiebt man eine Salzperle vom Rande her in den Flammenmantel, so findet plötzlich eine sehr starke Dampfentwickelung statt, der eine sehr starke Steigerung der Helligkeit entspricht. Schon in einem gewöhnlichen Spectroskop ist dabei eine starke Verbreiterung der entsprechenden Linien zu beobachten, die von einem Verwaschenwerden an den Rändern begleitet ist. Zöllner[1]) erkannte mit dem Reversionsspectroskop, in dem Falle der minder brechbaren Natriumlinie, J. J. Müller[2]) am Newton'schen Farbenglase für einige andere Fälle, dass diese Verbreiterung keine gleichmässige, sondern eine einseitige nach dem Roth hin gerichtete sei. Da J. J. Müller diese Beobachtungen nicht mehr verfolgt hat, und seine Angaben nach dem früheren nicht einwurfsfrei sind, so habe ich mit dem Interferenzialspectrometer die bei der Verbreiterung eintretende Verschiebung der mittleren Wellenlängen für einige Spectrallinien weiter untersucht.

Der allgemeine Gang der Erscheinung war folgender:

So lange die Salzperle den Mantel der Flamme eben nur berührte, war die Helligkeit im Gesichtsfelde eine geringe, die Interferenzstreifen aber traten scharf und deutlich hervor. Wurde die Salzperle tiefer in den Flammenmantel eingeschoben, so stieg die Helligkeit des Gesichtsfeldes, dagegen wurden die Streifen verwaschener, da das Licht dadurch unhomogener geworden war, dass die Linien sich verbreitert hatten. Gleichzeitig verschoben sich die Minima und verschwanden schliesslich bei weiterem Einschieben der Perle an Stellen, wo sie ursprünglich nicht gelegen hatten. Die gegenseitige Entfernung zweier beim Beginne der Sichtbarkeit des Interferenzbildes coincidirenden Streifen im Momente, wo sie verschwanden, wurde in Theilen der Streifenabstände geschätzt, sowie der Sinn der Verschiebung für die einzelnen Salze festgestellt. Die Tiefe, bis zu der die Perlen eingeschoben werden konnten, ehe die Streifen vollständig verschwanden, ist um so grösser, je geringer die

1) F. Zöllner, Pogg. Ann. **142.** p. 110. 1870.
2) J. J. Müller, Pogg. Ann. **150.** p. 86. 1873.

Flüchtigkeit der Salze ist, und je weniger das von ihnen gelieferte Licht dem Unhomogenwerden ausgesetzt ist; sie wurde mit Hülfe der oben beschriebenen Hebelvorrichtung gemessen. Die Stellung der Perle gegenüber dem Flammenmantel bei der Bewegung des Hebels wurde durch besondere Versuche bestimmt und von Zeit zu Zeit controlirt. Schiebt man übrigens die Perle noch tiefer in die Flamme ein, so kommt man bald an Stellen, welche dem inneren, kühleren Kegel nahe liegen, die Dampfentwickelung nimmt wieder ab, die Streifen erscheinen wieder. Bei noch weiterem Vorwärtsschieben führt man die Perle durch den vom Spalt des Apparates abgewendeten Theil des Flammenmantels, und die Vorgänge wiederholen sich. Dadurch erhält man bei der allmählichen Wanderung der Perle durch die Flamme ein abwechselndes Verschwinden und Wiedererscheinen der Interferenzstreifen. Bei ihrem zweiten Wiedererscheinen, wo die Perle sich in dem mittleren Kegel befindet, sind sie nicht so deutlich wie anfangs, weil durch die am Platindraht haftenden Salzpartikelchen die Theile der Flamme, welche der Spaltöffnung unmittelbar gegenüberliegen, immer noch ziemlich stark gefärbt bleiben. Diese Erscheinung erklärt das von J. J. Müller[1]) geschilderte Alterniren der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen (vgl. oben p. 48).

Die beobachteten Verschiebungen vollzogen sich bei allen Salzperlen, wenn sie ganz langsam in die Flamme eingeführt wurden, in folgender Weise. Von dem Beginn der Lichtentwickelung an blieb die Lage der Streifen ziemlich constant, bis die Helligkeit schon einen ziemlichen Betrag erreicht hatte. Bei weiter gesteigerter Dampfentwickelung zeigten die Streifen plötzlich sehr starke Bewegungen; es war dann meistens das Maximum der noch verwendbaren Dampfmenge erreicht, so dass bei noch tieferem Einschieben nur noch geringe Verschiebungen beobachtbar waren. Bei der plötzlich eintretenden Verschiebung der Streifensysteme gegeneinander erschien es, namentlich wenn die Verschiebung gerade einen Streifenabstand betrug, als ob überhaupt keine Verschiebung stattgefunden hätte. Bei äusserst vorsichtiger Führung

1) J. J. Müller, Ber. d. Sächs. Ges. der Wissensch. math.-phys. Cl. **23.** p. 19. 1872.

des Griffhebels H (Fig. 4) war es aber möglich, alle Stadien des Processes zu verfolgen und sich von der Stetigkeit der Erscheinung zu überzeugen. Das hier angedeutete plötzliche Anwachsen der Breite einer Spectrallinie, wenn ein Complex gewisser äusserer Bedingungen eben erreicht wird, lässt sich mit ähnlichen von Hrn. Cornu[1]) beobachteten Erscheinungen vergleichen.

Der *Sinn*, nicht aber die Grösse der beobachteten Streifenverschiebungen hat sich als der gleiche erwiesen bei allen untersuchten Spectrallinien. Aus der bei der Vermehrung der Dampfmenge bemerkten Verschiebung der Interferenzstreifen ergiebt sich eine Verminderung der mittleren Brechbarkeit der verbreiterten Spectrallinien; es findet also eine stärkere Verbreiterung derselben nach der minder brechbaren Seite hin statt. Dabei ist die Grösse der beobachteten Verschiebung für alle Plattendicken bei derselben Lichtquelle immer nahezu dieselbe. Diese ist vom Gangunterschiede unabhängig und hängt nur von der Art ab, wie die Helligkeit in den Interferenzstreifen vertheilt ist, und wie sich diese Vertheilung bei der Aenderung des Perlenortes verändert, d. h. von den Helligkeitsverhältnissen der einzelnen Elemente der Spectrallinie. Kleinere Schwankungen können daraus entspringen, dass man bei den verschiedenen Platten die Verbreiterung verschieden weit verfolgt, und diese eventuell nicht gleichförmig fortschreitet Bei einer Beschränkung der Beobachtungen auf wenige Platten ist es daher wichtig, die dünneren Platten zu berücksichtigen; die an ihnen beobachteten Verschiebungen geben eine untere Grenze der wirklich stattgefundenen, welche der Wahrheit am nächsten kommt. Ich habe für eine Reihe von Salzen die Grösse der Verschiebungen bei verschieden dicken Platten gemessen.

In der folgenden Zusammenstellung der Einzelergebnisse bezeichnet v die an den zerschnittenen Interferenzplatten beobachteten Verschiebungen, also das Doppelte der wirklich stattgefundenen, in Theilen der ganzen Streifenabstände. Die Grenzen der Beobachtungen sind durch das Sichtbarwerden der Streifen bei

---

1) Cornu, Ann. de chim. et de phys. (6) **7.** p. 5. 1886.

der geringsten Erhellung des Gesichtsfeldes, und das Verschwinden derselben im Gesichtsfelde bei maximaler Helligkeit gegeben. w ist in Millimetern der Weg, den die Perle zwischen diesen Grenzen innerhalb der Flamme zurücklegt, und giebt ein Maass für die Homogenität der mit einem bestimmten Salze erhaltenen Flammenfärbung; da die Dampfentwickelung vom Rande nach dem Innern zunimmt, so kann man eine einen homogener leuchtenden Dampf liefernde Perle tiefer in die Flamme hineinschieben, ehe die Streifen verschwinden; wie diese Grösse mit der Flüchtigkeit der Salze zusammenhängt, s. w. u. Der Flammenmantel ist an der benutzten Stelle 8 mm dick; die Angabe $w = 8$ sagt demnach aus, dass die Tiefe des Mantels nicht ausreichte, um bei dem betreffenden Salze die Streifen zum Verschwinden zu bringen. Die hinter den Plattennummern in Klammern stehenden Zahlen bedeuten den Gangunterschied für die betreffende Strahlengattung in Wellenlängen.

1) Lithium. Die rothe Lithiumlinie ($\lambda = 670{,}5\,\mu\mu$) war im Terquembrenner so hell, dass die Beobachtungen mit derselben besonders sicher waren; dieselbe wurde daher zur Controle der richtigen Lage der beiden Plattenhälften vorzugsweise benutzt. Verwendet wurde das Chlorid und das weniger flüchtige Carbonat mit gleichem Erfolge. Die nach den dickeren Plattenenden gerichtete Bewegung der Interferenzstreifen bei Einschieben der Perlen in die Flamme war bei Platte I und II sehr deutlich. Bei den grösseren Gangunterschieden der Platten III und IV trat das Verschwinden der Streifen ziemlich früh ein, so dass sich die ganze Verschiebung sehr rasch vollzog. (Die Angabe in der früheren Arbeit, dass mit Lithiumlicht die Streifen an Platte III und IV nur schwierig zu erkennen waren, und ähnliche Bemerkungen bei anderen Salzen, stehen mit den erhaltenen Resultaten nicht in Widerspruch. Dort wurden die farbigen Flammen durch zerstäubte Salzlösungen hergestellt, und die Verhältnisse sind daher daselbst ganz andere. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung ist bei der ersten Berührung der Perle mit dem Flammensaume die Homogenität des Lichtes eine so grosse, dass bei allen zur Verfügung stehenden Platten Interferenzstreifen sichtbar sind.) Es wurde erhalten:

Platte:	IV	III	II	I
Gangunterschied:	16600	15300	11700	5700
v	1,0	0,9	0,9	0,9—1,2

In dem letztgenannten Falle war $w = 8$. Durch die Beobachtungen an Platte I ist eine Verschiebung der mittleren Wellenlänge von $^1/_{11100}$ λ oder von 0,06 $\mu\mu$ angedeutet; da die Perle dabei durch den ganzen Flammenmantel geschoben wurde, und die Streifen nicht verschwanden, so stellt diese Zahl nicht nur eine untere Grenze der Verschiebung, sondern wahrscheinlich deren absoluten Betrag selbst sehr nahe dar.

2) Thallium. Von den Thalliumsalzen wurde ausschliesslich das Chlorid verwendet. Dasselbe giebt ein sehr homogenes Licht, die Streifen sind scharf, nur erschwert die grosse Flüchtigkeit des Salzes die Beobachtungen. Bringt man die Perle nur wenig tief in die Flamme, so tritt plötzlich ein lebhaftes Aufflammen ein, und die gesammte Salzmenge ist meist schon verdampft, ehe das Auge Zeit gehabt hat, die Streifenlage zu erkennen. Eine Bestimmung der Tiefe, bis zu welcher die Perle eingeführt werden kann, ehe die Streifen verschwinden, ist daher mit grossen Unsicherheiten verknüpft; bei Platte II wurde $w = 3{,}5$ gefunden. Trotz dieser Schwierigkeit stimmen die verschiedenen, bei den einzelnen Platten erhaltenen Zahlen ziemlich gut untereinander überein:

Platte:	V	IV	III	II	I
Gangunterschied:	27800	20900	19200	14700	7200
v	0,6	0,6	0,7	0,5	0,7

Durch die an der dünnsten Platte gemachten Beobachtungen wird für die untere Grenze der wirklichen Aenderung der mittleren Wellenlänge $^1/_{20600}$ λ oder 0,026 $\mu\mu$ gefunden.

3) Kalium. Wiewohl für die Strahlengattungen der beiden Kaliumlinien ($\lambda = 768{,}5$ und 404,4 $\mu\mu$), die den Enden des sichtbaren Spectrums sehr nahe liegen, das Auge sehr wenig empfindlich ist, so konnte das Licht derselben dennoch für den vorliegenden Zweck verwendet werden, wenn möglichst grosse Perlen aus Chlorkalium benutzt wurden. Die Resultate sind freilich etwas weniger sicher, als bei den anderen Salzen.

An Platte I (4947) wurde $v = 0{,}6$ für die rothe Linie erhalten; für die violette Linie konnten an derselben Platte

die Streifen ebenfalls, wenn auch schwieriger, beobachtet werden. Hier konnte eine Verschiebung in demselben Sinne wie in allen anderen Fällen constatirt, aber nicht gemessen werden. Dabei schien es, als wenn die Streifen bei der violetten Linie sich rascher verschöben, als bei der rothen.

Die Bestimmung an der rothen Linie lässt auf eine Wellenlängenänderung von $^1/_{16490}$ Wellenlänge oder 0,046 $\mu\mu$ schliessen.

4) Strontium. Die dem Strontium charakteristische rothe Flammenfärbung wurde am besten erhalten, wenn man die Hauptmasse der an den Platindraht geschmolzenen Perle des Chlorids erst abtropfen liess und nur die am Drahte noch haftenden Spuren benutzte (bei grossen Massen färbt die Perle gelb, wie die Natriumsalze). Die blaue, dem Metalle zukommende Linie ($\lambda = 460,4\ \mu\mu$), gab deutliche Streifen, an denen Verschiebungen in demselben Sinne wie bei den anderen Linien gefunden wurden. v wurde an Platte I (8300) etwa zu 0,7 geschätzt, was auf eine Wellenlängenänderung der Linie um mehr als $^1/_{23700}$ des eigenen Betrages oder um 0,019 $\mu\mu$ deutet. Die quantitative Bestimmung ist indessen nicht ganz sicher; das Auge ermüdet auffallend rasch für das grelle, blaue Licht dieser Linie.

5) Natrium. Ziemlich verwickelt sind die Verhältnisse beim Natrium, bei dem man zwei dicht bei einander stehende Linien hat, deren Interferenzsysteme sich übereinander lagern. Aus der bei einem einzigen Gangunterschiede beobachteten Verschiebung allein kann man noch nicht auf die Art, wie dieselbe zu Stande gekommen ist, mit Sicherheit schliessen. Denn eine Verschiebung in dem resultirenden Interferenzsysteme kann ebensowohl durch Aenderungen der Helligkeitsverhältnisse allein, wie durch wirkliche einseitige Verbreiterung der einen oder anderen Componente, oder endlich durch das Zusammenwirken beider Momente hervorgerufen werden. Bei gewissen Lagen der einzelnen Streifen der beiden Systeme gegeneinander kann dadurch unter Umständen sogar eine Streifenverschiebung resultiren, welche der, welche bei anderen Lagen eintritt, gerade entgegengesetzt verläuft.

Ueber den speciellen Verlauf der Verbreiterung der Natriumlinien und die dabei auftretenden Veränderungen der

mittleren Brechbarkeit liegen bisher nur vereinzelte Beobachtungen vor. Zöllner[1]) machte zuerst darauf aufmerksam, dass die brechbarere Natriumlinie stets heller als die minder brechbare ist und sich immer stärker als die minder brechbare verbreitert. Ferner constatirte er an der minder brechbaren Componente eine schwache asymmetrische Verbreiterung, welche die Mitte der Spectrallinie nach dem Roth hin verschob; eine derartige Verschiebung der Mitte bei der Verbreiterung konnte an der brechbareren Componente nicht bemerkt werden. Dass die Linie D_2 im Sonnenspectrum dunkler ist als D_1, und vor allen Dingen, dass sie zu gewissen Zeiten auffallend viel dunkler und breiter als diese wird, kommt hier nicht in Betracht, weil nach Thollon[2]) bei der Linie D_2 sich auf eine Linie solaren Ursprungs eine atmosphärische legt. Hr. W. Dietrich[3]) hat für das Verhältniss der optischen Helligkeit der brechbareren Natriumlinie zu der der minder brechbaren Componente 1,60 gefunden. Ferner fand Hr. F. Kurlbaum[4]), als er das Sonnenlicht durch sehr grosse Natriumdampfmengen schickte, dass in dem Spectrum 5. Ordnung eines Rowland'schen Gitters sich der Kern von D_2 bei starker Verbreiterung nach dem Violett, der von D_1 nach dem Roth hin verschob. Es verhält sich hiernach die eine dieser Linien anders als alle anderen von mir beobachteten, da aber hierbei die Linien so stark verbreitert waren, dass die Ränder derselben sich beinahe berührten, so ist es fraglich, ob diese Verhältnisse mit den von mir untersuchten vergleichbar sind.

Im Folgenden sind zunächst die mit Chlornatrium an verschiedenen Platten angestellten Versuche zusammengestellt. Es wurde gefunden für die Platte:

V (25200) $v = +1{,}4$, IV (18900) $v = -0{,}3$, III (17400) $v = +1{,}1$,
II (13400) $v = +1{,}0$—$1{,}5$, I (6500) $v = +1{,}2$—$1{,}5$.

Dabei bedeutet +, resp. —, dass die Verschiebung der

1) Fr. Zöllner, Pogg. Ann. **142.** p. 110. 1871.
2) Thollon, Bull. Astronom. **3.** p. 330. 1886.
3) W. Dietrich, Wied. Ann. **12.** p. 519. 1881.
4) Kurlbaum, Wied. Ann. **33.** p. 168. 1888.

Streifen nach dem dickeren, resp. dünneren Plattenende bei tieferem Einschieben der Perle hin erfolgte.

Aus den Beobachtungen an einer ganz dünnen Platte ($\Delta = 0{,}131$ mm Gangunterschied etwa $670\,\lambda$), welche die Streifen sehr deutlich bei jeder Lage der Perle in der Flamme zeigte, ergab sich nur eine äusserst geringe Verschiebung von höchstens $^1/_{10}$ Streifenbreite. Danach ändert sich die mittlere Wellenlänge in der Flamme um höchstens $^1/_{13400}$ oder um $0{,}044\,\mu\mu$.

Die bei den verschiedenen Platten gefundenen voneinander abweichenden Werthe, vor allem der eine negative, erfordern eine nähere Discussion.

Wegen des grössten Gangunterschiedes kommen die Einzelheiten der Erscheinung an der Platte V am deutlichsten zum Ausdruck. Die Streifen sind bei den geringsten Dampfmengen äusserst scharf; wenn die Perle vorsichtig tiefer in die Flamme geschoben wird, so tritt plötzlich ein Springen ein, die Interferenzstreifen verschwinden für einen Moment und stellen sich nachher wieder ein, doch so, dass eine Verschiebung von mehr als einer Streifenbreite stattgefunden hat; man erkennt dies aus dem Sinne, in welchem sie sich im Momente ihres Verschwindens und Wiedererscheinens bewegen. Wird die Dampfmenge weiter gesteigert, so zeigt sich vor dem Unsichtbarwerden noch eine geringe Verschiebung. Die den beiden Na-Linien entsprechenden Streifensysteme gehen also einmal über einander hin.

Berechnen wir nun die Lage der Streifen in beiden Interferenzsystemen beim Beginne ihrer Sichtbarkeit. Bei der Erklärung dieser Erscheinungen ist zu berücksichtigen, dass die Linie Na_2 heller ist als Na_1; wir wollen die Annahme machen, dass das Helligkeitsverhältniss stets 1,6 bleibt (s. o.); wir nehmen ferner an, dass die Na_1-Linie sich stärker nach dem Roth hin verbreitert, die Na_2-Linie dagegen nach beiden Seiten gleichmässig.

Die Platte V hat eine solche Dicke, dass für das Natriumlicht ($\lambda = 589{,}2$) Interferenzstreifen mit ca. $25160\,\lambda$ Gangunterschied entstehen. Nach je $490{,}8\,\lambda$ Gangunterschied fallen die Maxima der einen Linie ($\lambda = 588{,}9$) auf die Minima der anderen ($\lambda = 589{,}5$). Nach je $981{,}6\,\lambda$ Gangunterschied fallen

Maxima auf Maxima, Minima auf Minima, das Phänomen ist am deutlichsten. Der nächst niedrigere Gangunterschied, von dem von der Platte V gegebenen aus, bei dem dies eintritt, ist der, wo der 24737. Interferenzstreifen der Na_2-Linie auf den 24722. der Na_1-Linie fällt. Die Maxima von Na_1 fallen genau zwischen die von Na_2 bei dem Gangunterschiede 25031 λ, und das nächst höhere Maximum liegt bei 25522 λ Gangunterschied. Der durch die Platte V gegebene Gangunterschied liegt so zwischen diesen beiden Stellen maximaler Intensität, dass er um ca. 624 Wellenlängen über dem unteren Punkte, um ca. 358 λ_m unter dem oberen Punkte und um 133 λ_m über der Mitte liegt. Da 982 λ_m einem Vorrücken der Streifen von Na_1 um eine ganze Streifenbreite gegen die von Na_2 entspricht, so liegen bei der benutzten Platte in dem resultirenden Interferenzbilde die Maxima von D_1 um etwa 0,6 Streifenbreite vor den Maximis der D_2-Linie nach dem dickeren Ende der Platte zu. Da die Maxima von Na_2 1,6 mal so hell als diejenigen der Na_1-Linie sind, so erkennt man, dass eine asymmetrische Verbreiterung von Na_1 nach dem Roth hin die Minima nach dem dickeren Plattenende hin verschiebt; bei einer Verschiebung der Mitte der Spectrallinie um $^1/_{50000}\,\lambda_m$ (wo die Maxima des vorgeschobenen Randes gerade wieder auf die ursprünglichen Maxima fallen) fallen dabei die Minima wieder an den alten Ort, sind vorher aber einmal über die Maxima von Na_2 hinweggegangen (s. o.). Bei weiter gesteigerter Verbreiterung erreicht der relativ geringe Helligkeitsunterschied an Stellen der Maxima und Minima im Vergleiche zur Gesammthelligkeit bald die physiologische Grenze der Wahrnehmbarkeit. Bei der Entwickelung wurde angenommen, dass sich die Mitte von Na_2 bei der Verbreiterung nicht wesentlich verschiebt; jedenfalls kann sich die Mitte von Na_2 nicht in dem gleichen Maasse wie die von Na_1 verschoben haben, und vor allem nicht nach der entgegengesetzten Seite, weil sonst die beobachteten Erscheinungen ganz andere gewesen wären.

Die negative Verschiebung bei Platte IV erklärt sich folgendermassen. Platte IV giebt bei Natriumlicht Gangunterschiede von ca. 18940 λ; bei 18650 λ Gangunterschied liegen die Maxima von Na_1 und Na_2 übereinander, die Maxima von

Na_1 sind denen von Na_2 auf der Platte also um $^{290}/_{982}$ oder rund 0,3 Streifenbreite voraus. Die aus der Uebereinanderlagerung beider Systeme resultirenden Minima liegen demnach näher an den Seiten der Maxima von Na_2, welche nach der dünneren Seite der Platte hin liegen. Beginnt die Verbreiterung, so kann im allerersten Moment durch die Verbreiterung von Na_1 nach dem Roth hin eine minimale Verschiebung der Minima nach dem dickeren Plattenende hin erfolgen. Diese ist aber noch nicht sicher bemerkbar, weil bei den ersten Anfängen der Lichtentwickelung das Gesichtsfeld überhaupt noch zu dunkel ist, als dass man Streifen sicher erkennen könnte. (Einige mal glaube ich übrigens diese anfängliche Verschiebung in positivem Sinne an der in Rede stehenden Platte bemerkt zu haben). Sowie die Dampfmenge grösser wird, verbreitert sich Na_2, und zwar stärker als Na_1, und schiebt dadurch die Minima in negativem Sinne zurück. Sehr bald tritt gänzliches Verschwinden der Streifen ein; damit die Streifen wieder sichtbar werden sollen, müsste sich die Na_1-Linie weit stärker verbreitern, als einer Wanderung der Maxima der Randstrahlen um eine ganze Streifenbreite entspricht; dann ist aber die Gesammthelligkeit schon zu gross geworden, als dass sich Streifen noch mit der nöthigen Deutlichkeit abheben könnten, sie treten daher nicht wieder auf. Bei den übrigen Platten, welche hier benutzt wurden, liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei Platte V, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. Daher die entsprechenden Resultate.

Platte	I	II	III
Gangunterschied	6480 λ	13350	17420
Vorhergehende ganze Periode	5890	12761	16687
Differenz	590	589	733
Die Maxima von Na_1 sind denen von Na_2 voraus um Streifenbreiten	0,7	0,6	0,7

Die hier angestellten Betrachtungen werden qualitativ durcq Versuche an den Newton'schen Gläsern bestätigt. Bei ihnen besteht die positive Streifenverschiebung in einer Bewegung nach dem Rande zu, die negative in einer solchen nach der Mitte hin. Wenn nun einmal die Entfernungen der beiden Interferenzgläser so gewählt wurden, dass die entsprechenden Gangunter-

schiede um etwa 200 bis 400 Wellenlängen unter denen einer gewissen ganzen Anzahl von Interferenzperioden lag, das andere mal so, dass sie um ebensoviel über diesen Perioden lagen, so konnte man nach Belieben bald Verschiebungen in dem einen, bald im anderen Sinne hervorrufen. Da hierbei aber die Streifen mit einem Faden verglichen werden müssen, so eignen sich diese Versuche aus den früher auseinander gesetzten Gründen nicht zu quantitativen Messungen.

Die oben gemachten Annahmen über die Art der Verbreiterung der beiden Natriumlinie, welche die beobachteten Phänomene vollkommen erklären, stimmen vollständig mit der von Zöllner direct beobachteten Erscheinung überein. Die Na_1-Linie verbreitert sich nach der Seite der grösseren Wellenlängen stärker als nach der anderen, die hellere Na_2-Linie verbreitert sich im wesentlichen gleich stark nach beiden Richtungen, aber stärker als die minder brechbare Na_1-Linie.

Die *Grösse der Verschiebung* ist bei verschiedenen Salzen desselben Metalles unter denselben Bedingungen der Lichtentwickelung im allgemeinen nicht gleich gross. Die Abweichungen sind indess gering, wie dies die folgende Zusammenstellung der Verschiebungen zeigt, die sich an Platte II bei einer Reihe von Natriumsalzen ergeben haben; bei jedem Salze sind die aus mehreren Versuchen gewonnenen Werthe für w beigefügt:

	v	w		v	w
Chlornatrium . . .	+1.0—1,5	3.0	Natriumborat	1,4	5.5
Jodnatrium . . .	1.5	1.5	„ sulfat	1,1	8.0
Aetznatron . . .	1,4	8,0	(„ hyposulfit) . .	1.3	3.0
Natriumphosphat .	1.2—1,4	8,0	(„ nitrat) . . .	1.2	2.5
„ carbonat .	1.3—1,5	5,0	(„ chlorat) . . .	0.9	2.0
„ bicarbonat .	1.1	8.0	„ silicat	1.1	8.0

Bei den eingeklammerten Salzen fand eine Zersetzung unter lebhafter Lichtentwickelung schon in geringer Tiefe statt; dadurch ist der Werth für w klein ausgefallen.

2) Die Ursache der Verbreiterung. Die Ursache, welcher bei den vorgenommenen Aenderungen des Perlenortes in der Flamme die beobachteten Veränderungen der mittleren Brechbarkeit der Spectrallinien hauptsächlich zuzu-

schreiben sind, ergiebt sich aus folgenden Erörterungen. Man kann zwischen Einflüssen, die sich primär ändern, und solchen unterscheiden, die sich nur als Folge der ersteren geltend machen, also secundärer Natur sind.

Mit dem Ort der Salzperle ändert man:

a) primär:

1) die Dicke der strahlenden Schicht. Die in der Flamme sich entwickelnden Dämpfe werden durch Convectionsströme von ihrem Ursprunge nach entfernteren Partien geführt; die grössere oder geringere Verbreitung der Dämpfe ist demnach verschieden, je nach der verschiedenen Entfernung der Perle von den Grenzschichten. 2) die Temperatur, entsprechend der der einzelnen Theilen der Flamme. 3) die Dampfdichte, d. h. die in der Volumeneinheit enthaltene Dampfmenge, und damit die Zahl der in der Zeiteinheit stattfindenden Zusammenstösse gleichartiger Molecüle. 4) die Art und Energie eventueller chemischer Processe, die sich bei den verschiedenen Salzen in der Flamme abspielen. Die Lebhaftigkeit derselben ist nach dem Mischungsverhältnisse der zur Verbrennung gelangenden Gase eine sehr verschiedene. Dieses aber variirt vom äusseren Saume der Flamme nach dem Inneren des Flammenmantels zu, und von diesem wieder nach dem inneren Kegel hin.

b) secundär: die Helligkeit, welche bedingt ist durch die sämmtlichen unter a) zusammengestellten Momente.

Durch eine besondere Versuchsreihe habe ich[1]) nachgewiesen, dass der zuletzt genannte Einfluss der veränderten Helligkeit für sich allein keine Veränderung der Wellenlänge der Spectrallinien hervorruft. Wir können uns demnach hier auf die Untersuchung der primären Einflüsse beschränken.

Folgendes sind die Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe:

1) *Einfluss der Dicke der strahlenden Schicht.* Der Einfluss der vermehrten Dicke der strahlenden Schicht beim Hineinschieben einer Perle in die Flamme ist in so fern begrenzt, als die Dicke des Flammenmantels im Maximum nur 8 mm be-

1) H. Ebert, Wied. Ann. **32.** p. 337. 1887.

trug. Dass Aenderungen der Schichtendicke innerhalb dieser Grenzen allein eine Aenderung der mittleren Brechbarkeit der Spectrallinien nicht hervorrufen können, zeigten folgende Versuche.

Zwei Flammen wurden hintereinander vor dem Spalt des Spectralapparates aufgestellt; dieselben wurden in der früher angegebenen Weise durch Zerstäuben von Salzlösungen mit zwei vollständig identischen, gläsernen Brennern gefärbt. Dadurch war eine völlig gleichmässige und constante Lichtentwickelung gesichert. Wurde eine nicht allzu starke Salzlösung (bei den Natriumsalzen am besten 1:100 molecular) angewendet, so ist bei Belichtung mit beiden Flammen die Helligkeit stark vermehrt, die Homogenität des Lichtes aber immer noch eine solche dass die Interferenzstreifen deutlich zu sehen sind. Man benutzt alsdann eine leuchtende Schicht, welche die vierfache Dicke der bei den Beobachtungen über Streifenverschiebung verwendeten besitzt, weil die Mäntel der Flammen ringsum von den färbenden Salzpartikelchen vollständig erfüllt sind. Durch Vorschieben und Zurückziehen einer Blechtafel wurde das Licht der zweiten Flamme abwechselnd abgeblendet und zugelassen, und dadurch die Schichtendicke abwechselnd auf die Grösse 2 und 4 gebracht, die Dicke des Flammenmantels gleich 1 gesetzt. Dabei war nie die geringste Verschiebung der Interferenzstreifen zu bemerken. Durch die Aenderung der Helligkeit wurde zwar das Aussehen der Streifen wesentlich geändert, indem dieselben bei der grösseren Helligkeit der Schichtendicke 4 viel verwaschener erschienen, als bei Anwendung nur einer einzigen Flamme, da im ersteren Falle viel mehr von den schwächeren Randpartien der Spectrallinien über die Empfindungsschwelle treten. Dagegen blieben die Mitten zweier in gegenseitige Verlängerung gebrachter, dunkler Streifen vollkommen in ihrer gegenseitigen Lage. Demnach kommt bei den vorliegenden Aenderungen der Helligkeit infolge der wechselnden Schichtendicken die asymmetrische Gestalt der Helligkeitscurven, wie sie den einzelnen Spectrallinien entsprechen, ebenso wenig in Betracht, wie bei einer indirecten Schwächung des ausgesandten Lichtes auf der Bahn, was früher nachgewiesen wurde. Jedenfalls ist der Helligkeitsabfall der Spec-

trallinien, so lange dieselben noch ihren linienartigen Charakter behalten, ein sehr steiler, und die Verschiedenheit ihrer beiderseitigen Randpartien unmerklich.

Um die Zahl der den Collimator durchsetzenden Strahlen noch weiter zu steigern, ohne an den Lichtquellen selbst irgend eine Veränderung vorzunehmen, wurde hinter den Flammen ein Hohlspiegel von 27 cm Krümmungsradius und 15 cm Durchmesser so aufgestellt, dass sein Krümmungsmittelpunkt zwischen den beiden Flammen lag, und seine Axe mit der des Collimators zusammenfiel. Die Einstellung geschah in der von Hrn. Gouy angegebenen Weise[1]). Sieht man von den schwachen Absorptionen der Strahlen in der Flamme selbst ab, so kann man auf diese Weise die achtfache Dicke benutzen. Dabei sind die Streifen ziemlich stark verwaschen, sodass eine weitere Steigerung der Schichtendicke unvortheilhaft sein würde. Bei der successiven Benutzung der Dicken 8, 4, 2 und umgekehrt durch Zwischenhalten einer Blende an verschiedenen Stellen wurde auch hier niemals eine Streifenverschiebung bemerkt.

Wie folgerichtig demnach auch die von Zöllner[2]) aus der Art der Kirchhoff'schen Funktion gezogenen Consequenzen bezüglich der Abhängigkeit der Strahlungen der Randpartien einer isolirten Spectrallinie von der Dicke der leuchtenden Schicht im allgemeinen sind, auf die vorliegenden Fälle dürften sie keine Anwendung finden; jedenfalls sind die hier in Anwendung kommenden Dickenänderungen nicht im Stande, die beobachteten asymmetrischen Verbreiterungen zu erklären.

2) *Einfluss der Temperatur.* Nach den Versuchen von Hrn. Rossetti[3]) ist die Temperatur in derselben Schicht der Flamme eines Bunsen'schen Brenners nahezu dieselbe, dagegen zeigt sich, dass die Temperatur der Flamme in ihren verschiedenen Schichten sehr verschieden ist. So ist nach Hrn. Rossetti für eine Flamme, bei welcher 1 Liter Gas mit 3 Litern Luft verbrennt, die Temperatur an der Spitze 1116^0, am äusseren

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) **18.** p. 44. 1879.

2) Fr. Zöllner, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wissensch. math.-phys. Cl. 1870. p. 233.

3) Fr. Rossetti, Gazz. chimica It. **7.** p. 422. 1877; Beibl. **1.** p. 615. 1877 u. Atti del Ist. Ven. (5) **4.** p. 1. 1878; Beibl. **2.** p. 333. 1878.

Mantel in Höhe der Spitze des inneren Kegels 1070°, an der Basis des inneren Kegels dagegen nur 240°. Bei Veränderung der Perlenlage ist demnach die Aenderung der Temperaturen nicht unbeträchtlich. Um den Einfluss der Temperatur auf die Lage der Interferenzstreifen zu prüfen, wurde bei den nach der Zerstäubungsmethode erzeugten homogenen Flammen einmal die Gasmenge bei unverändertem Luftzutritte, dann die Luftmenge bei demselben Gasquantum, welches verbrannt wurde, endlich beides in so weiten Grenzen verändert, als es die zum Zustandekommen einer nicht leuchtenden Flamme nöthigen Bedingungen überhaupt gestatteten.

Der Gaszufluss wurde so regulirt, dass das unmittelbar vor dem Brenner eingeschaltete Wassermanometer constant 22 mm Wasserdruck anzeigte; die dadurch pro Minute in den Brenner eingeführte Gasmenge war die bei allen Versuchen gewöhnlich benutzte; die zugeführte Luft stand unter dem constanten Drucke von 147 cm Wasser. Durch Einleiten des Gasluftgemisches von dem Brenner in ein Gasometer von bekanntem Volumen (wobei dafür gesorgt war, dass das austretende Gasgemisch nur einen Druck gleich dem der äusseren Atmosphäre zu überwinden hatte), wurde festgestellt, dass in jeder Minute 2,1 Liter Gemisch durch den Brenner hindurchgingen; durch gesonderte Bestimmung der Gas- und Luftmenge wurde das den obigen Drucken entsprechende Mischungsverhältniss zu 1 : 3 bestimmt.

Mit dem Gasdruck wurde nun einerseits bis zu 33 mm aufwärts, andererseits bis zu 17 mm abwärts gegangen. Dabei erlitt die Helligkeit, Grösse und der ganze Charakter der Flamme sehr starke Veränderungen, nichtsdestoweniger blieb die Lage der Streifen in dem Interferenzbilde ungeändert.

In einer anderen Versuchsreihe wurde der Druck der Luft von 147 cm successive bis auf 86 cm bei constantem Gaszufluss herabgesetzt; auch hier war keine Streifenverschiebung zu beobachten. Endlich wurde gleichzeitig der Luft- und Gaszufluss innerhalb der genannten Grenzen mit demselben Erfolge verändert.

Die Temperatur einer Flamme hängt von der Vollständigkeit der sich in ihr abspielenden Verbrennungsprocesse ab; diese ändern sich aber mit dem Mischungs-

verhältnisse von Luft und Gas sehr wesentlich. So fand Rossetti bei dem Verbrennen eines Gasgemisches von 1 Raumtheil Luft und 1 Raumtheil Gas die Temperatur der Flammenspitze gleich 1150°, bei einem Gemisch von 1 Theil Gas und 4 Theilen Luft nur gleich 930°, die Temperatur hatte sich demnach nahezu in dem Verhältnisse von 4 zu 3 geändert. Daher ist anzunehmen, dass auch bei den genannten Versuchen die Flammentemperatur innerhalb so weiter Grenzen verändert wurde, um mit den Temperaturverschiedenheiten an verschiedenen Stellen derselben Flamme bei gleichem Mischungsverhältnisse wenigstens angenähert vergleichbar zu sein.

Das hier gefundene Resultat steht scheinbar mit den Versuchen des Hrn. Fievez[1]), wonach eine Temperaturerhöhung allein schon eine starke Verbreiterung der Linien hervorzurufen vermag, in Widerspruch, da mit Rücksicht auf die sicher vorhandene Asymmetrie einer grossen Anzahl von Spectrallinien eine einseitige Verbreiterung und die dieser entsprechenden Wirkungen auf das Interferenzbild zu erwarten ist. Da indess Hr. Fievez starke electrische Entladungen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen angewandt hat, so sind die Versuche nicht vergleichbar.

Entsprechend der Höhe der Gangunterschiede, bis zu welcher ich diese Constanz der Streifenlage beobachten konnte bei den erwähnten Aenderungen an der Flamme, glaube ich für die Versuchsgrenzen den Satz aussprechen zu können: Solange Spectrallinien, welche sich infolge von Temperaturerhöhungen zu verbreitern anfangen, eine gewisse Breite noch nicht überschritten haben, ist ihre mittlere Brechbarkeit fast bis auf Milliontel des eigenen Betrages eine Constante.

Dass sich bei den soeben beschriebenen Versuchen die in der Flamme enthaltene Dampfmenge nicht sehr wesentlich geändert hat, zeigt folgende Ueberlegung.

Die von der Volumeneinheit Luft aus dem Zerstäubergefässe mitgeführte und in den Brenner gebrachte Menge der zerstäubten Salzlösung ist bis zu einem gewissen Grade un-

1) Ch. Fievez, Bull. de l'Ac. Belg. (3) **7.** p. 147. 1884.

abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die Luft dem Brenner zuströmt. Bezeichnet man mit γ die von der Volumeneinheit fortgeführte Gewichtsmenge der zerstäubten Lösung, so ist bei einem Verbrauche von V Volumeneinheiten Luft in der Zeiteinheit die dem Brenner zugeführte und daselbst zur Verdampfung gebrachte Salzmenge proportional mit $V\gamma$, etwa gleich $kV\gamma$, wo der Factor k durch die Concentration der Salzlösung bestimmt ist. Beträgt der gleichzeitige Gasverbrauch G Volumeneinheiten, so kommen in jeder Volumeneinheit des brennenden Gemisches $kV\gamma/(V+G)$ Gewichtstheile Salz in der Zeiteinheit zur Verdampfung. Aendert man den Luft- und Gasdruck in irgend einer Weise, sodass die entsprechenden Mengen V' und G' werden, so ist die Dampfmenge in der Volumeneinheit der Flammen gegeben durch $kV'\gamma/(V'+G')$, die Dampfmengen haben sich also in dem Verhältnisse von $V(V'+G')/V'(V+G)$ geändert, d. h. in dem Verhältnisse $(1+G'/V')/(1+G/V)$. Für die normalen Druckbedingungen (22 mm, resp. 147 cm) war $G/V = {}^1/_3$. Die durch den Brenner geflossenen Mengen sind den Wurzeln aus den Drucken proportional, die den beiden extremsten Fällen entsprechenden Werthe von G'/V' sind demnach resp. gleich:

$$\frac{\sqrt{33}}{\sqrt{22}} : \frac{\sqrt{86}}{\sqrt{147}} \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt{17}}{\sqrt{22}} : \frac{\sqrt{147}}{\sqrt{147}},$$

oder rund gleich ${}^8/_5$, bezw. ${}^4/_5$. Bei den Aenderungen von Luft- und Gaszufluss innerhalb der oben angeführten Grenzen ist demnach die in der Volumeneinheit der Flamme enthaltene Dampfmenge im Maximum im Verhältnisse 13 : 9 geändert worden. Die folgenden Untersuchungen zeigen aber, dass eine Aenderung der Dampfmenge innerhalb dieser Grenzen durchaus noch nicht merklich werden kann.

3) *Einfluss der Dampfmenge in der Volumeneinheit.* Dieser wurde in der Weise geprüft, dass durch die oben erwähnte Anordnung unmittelbar hintereinander zwei in der Concentration möglichst verschiedene Salzlösungen zerstäubt wurden. Durch Versuche wurden zunächst die stärksten Concentrationen ermittelt, bei denen die Interferenzstreifen bei dem durch die Platte gegebenen Gangunterschied eben noch sichtbar blieben;

die entsprechende Dampfmenge war dabei sehr gross, die Flammenfärbung sehr intensiv. Die untere Grenze war durch die schwächste Concentration gegeben, welche bei vorher sorgfältig durch Ausspülen des Apparates mit Wasser gereinigter Flamme eben noch die Streifen erkennen liess.

Wenn dann durch Umschalten des Dreiweghahnes, durch welchen die Lösungen dem Zerstäuber zuflossen, unmittelbar nacheinander die Dampfmenge von ihrem Minimum zu dem noch verwendbaren Maximum gesteigert wurde, so war stets eine deutliche Streifenverschiebung in dem gewöhnlichen Sinne zu bemerken. Die Streifenverschiebung ging in dem Maasse wieder zurück, als sich die Flamme nach Ausschalten der stärkeren Concentration und Einschalten einer Flasche mit destillirtem Wasser entfärbte. Dies zeigt: Die vermehrte Dampfmenge ist allein die Ursache der beobachteten, asymmetrischen Verbreiterung der Spectrallinien war.

Dabei schritt mit zunehmender Dampfmenge die Verbreiterung anfangs nur sehr langsam bis zu einem gewissen Punkte fort, dann erfolgte aber bei verhältnissmässig nur geringer weiterer Steigerung der Dampfmenge plötzlich eine sehr starke Verbreiterung, welche die Interferenzstreifen bald zum Verschwinden brachte (vgl. auch oben und A. Dewar[1]).

Aus diesen Versuchen folgt, dass auch bei der Aenderung des Perlenortes in der Flamme hauptsächlich die dadurch herbeigeführte Aenderung der Dampfmenge die besprochenen Verschiebungen hervorruft.

Die durch die Aenderung der Dampfmenge selbst in den weitesten Grenzen hervorgerufene Streifenverschiebung war indessen stets kleiner, als die bei der Veränderung der Perlenlage beobachtete. So wurde an Platte II, bei welcher mit Natriumlicht Verschiebungen von 1,0—1,5 Streifenbreiten mit der Perle gefunden waren, bei dem Uebergange von einer Concentration von 1 : 4000 zu einer solchen von 1 : 7 nur Verschiebungen von 0,4 Streifenbreiten bemerkt. Dabei waren die Streifen bei der zuletzt genannten Concentration schon

---

1) A. Dewar, Proc. Roy. Inst. Lond. 1. April 1887. p. 4.

sehr verwaschen; ein Heruntergehen mit den Concentrationen bis auf 1 : 10000 führte zu keiner Vergrösserung der Verschiebung; hier musste wegen Mangel an Helligkeit abgebrochen werden.

Nun ist aber die Menge des in der Volumeneinheit der Flamme enthaltenen Dampfes selbst bei Zerstäubung der stärksten, anwendbaren Concentrationen überhaupt noch ziemlich klein gegen die Menge, welche man bei directem Einbringen des Salzes in die Flamme erhält. Um das zu zeigen, habe ich die Quantität Natriumsalz bestimmt, welche in dem Falle, wo die Flammen nach der Zerstäubungsmethode gefärbt werden, und bei dem directen Einbringen einer Salzperle in der Volumeneinheit des verbrennenden Gasluftgemisches enthalten ist. Diese Versuche gestatten auch ein Urtheil über die Emissionsfähigkeit der Metalldämpfe; sie ergeben die Grössenordnung, welche die zu einer Flammenfärbung von bestimmter Helligkeit nöthigen Dampfmengen besitzen.

Die Menge des in der Zeiteinheit dem Brenner zugeführten Flüssigkeitsstaubes wurde dadurch ermittelt, dass ein Chlorcalciumrohr auf den Brenner gesetzt und destillirtes Wasser eine Stunde lang zerstäubt wurde. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres betrug in dieser Zeit bei zwei unter einander sehr gut übereinstimmenden Versuchen sehr nahe 2 g; diese Grösse stellt eine untere Grenze der durch den Brenner gegangenen Flüssigkeitsmenge dar. Die Chlorcalciumstücke waren dabei so locker in das Rohr geschüttet, dass durch Vorsetzen desselben der Ausfluss des Gasluftgemenges nicht gehindert wurde, wovon ich mich direct durch Messung der ausgetretenen Gasmenge mit und ohne vorgelegtem Chlorcalciumrohr überzeugte. Eine obere Grenze giebt die Differenz der Gewichte der in der Zerstäuberbirne vor und nach dem Versuche enthaltenen Wassermengen, welche beide mal sehr nahe 3 g betrug. In der Minute gehen durch den Brenner demnach $^1/_{30}$ g Wasser, oder da wir hier jedenfalls die Unterschiede des specifischen Gewichts und der Zähigkeit vernachlässigen können, $^1/_{30}$ g Lösung. Wurde demnach eine Chlornatriumlösung zerstäubt, welche 1 g Natrium auf 7 g Wasser enthielt, so kam in einer Minute $^1/_{210}$ g Natrium in der Flamme zum Verdampfen;

diese Dampfmenge vertheilte sich auf 2100 ccm Gasluftgemisch. die Volumeneinheit der Flamme enthielt demnach etwa $^1/_{441\,000}$ g des Metalldampfes.

Wenn in dieselbe Flamme beim Zerstäuben von destillirtem Wasser, eine Perle von ausgeglühtem Chlornatrium mitten in den Flammenmantel (18 mm über dem Platinnetze) gebracht wurde, so wurde etwa $^1/_3$ des Flammenmantels gefärbt. Durch Wägen des die Perle tragenden Platindrahtes vor und nach dem Versuche wurde mit grosser Uebereinstimmung der verschiedenen Versuche gefunden, dass bei einer möglichst starken Dampfentwickelung, bei der die Interferenzen nur noch bis zu 10000 λ Gangunterschied verfolgt werden konnten, in einer Minute etwa 20 mg Salz, also ca. 8 mg Natrium verdampften. Diese vertheilen sich auf ca. 700 ccm Gasluftgemisch, die Volumeneinheit enthält demnach ca. $^1/_{90000}$ g Natrium, also etwa fünfmal mehr, als bei der stärksten zerstäubten Salzlösung.

Hieraus erklärt sich die geringere erreichbare Verschiebung bei den nach der Zerstäubungsmethode erzeugten Dichteunterschieden gegenüber den bei directem Einführen der Metalle durch Salzperlen erzielten vollkommen.

4) *Einfluss der chemischen Processe.* Die in den Flammen sich abspielenden Verbrennungsprocesse sind sehr verwickelter Natur; speciell in dem Falle, wo wir die Flamme durch Einführen eines Metallsalzes färben. Indess zeigen die Versuche, bei denen die Zusammensetzung des Gasluftgemisches in sehr weiten Grenzen verändert wurde, und bei denen die Streifenlage unverändert blieb, dass ein Einfluss der wechselnden chemischen Vorgänge, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls von sehr untergeordneter Bedeutung ist.

Aus den obigen Versuchen ergiebt sich also:

1) In allen sechs untersuchten Fällen (K_α, Li_α, Na_α, Tl_α, Sr_δ, K_β) ist die Verbreiterung der Linien nach dem minder brechbaren Ende des Spectrums hin stärker, als nach der entgegengesetzten Seite.

2) Die Verbreiterung wird wesentlich durch die Vermehrung der Dampfmenge hervorgerufen. —

Nach der molecularen Theorie der Strahlung müssen wir bei den inneren, durch Erregung des umgebenden Aethers zu Lichtschwingungen Veranlassung gebenden Bewegungen unterscheiden zwischen den auf den freien Bahnen der Molecüle ausgesandten Bewegungen und denen, welche von den Molecülen ausgehen, während sie sich in ihren gegenseitigen Wirkungssphären befinden. Die ersteren lassen sich immer aus einfachen Schwingungen zusammensetzen, für welche das Kraftgesetz durch die Differentialgleichung gegeben ist:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = f(x, a, b, c \ldots\ldots),$$

wo a b, c,.... von den Eigenschaften der lichtgebenden Theilchen abhängige Constanten bedeuten. Dieselben geben zu isolirten, scharfen Spectrallinien Veranlassung. Zu diesen Schwingungen gesellen sich aber in jedem Momente mehr oder weniger solche, welche von Molecülen ausgesendet werden, die sich gerade in ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden. Für diese gilt eine andere Differentialgleichung; wir müssen uns dieselbe von solcher Gestalt denken, dass aus ihr Nebenschwingungen folgen, d. h. Schwingungen, deren Periode unendlich wenig von denen der Schwingungen auf der freien Bahn verschieden ist. Die Uebereinanderlagerung aller dieser gestörten Schwingungsbewegungen giebt zu einer Verbreiterung der Spectrallinien Veranlassung. Dabei ist die Entfernung einer Nebenschwingung von der Grundschwingung um so grösser, je tiefer die Störung in die Schwingungsweise des Molecüls eingreift.

Vermehrt man die Temperatur, so steigert man die molecularen Geschwindigkeiten und damit die Zahl der Zusammenstösse. In einem Gasgemisch, in dem sich ein leuchtender Dampf befindet, wird bei der Steigerung der Temperatur die Zahl der zwischen gleichartigen Molecülen stattfindenden Zusammenstösse nicht stark vermehrt, da die in der Volumeneinheit enthaltene Zahl derselben, wie die oben durchgeführten Berechnungen zeigen, verschwindend klein gegen die Zahl der vorhandenen Gasmolecüle ist. Nun sind es aber wesentlich nur die Zusammenstösse gleichartiger Molecüle, welche erfahrungsgemäss eine tiefere Veränderung der inneren Schwingungsweisen hervorzurufen vermögen. Eine Temperatur-

steigerung allein, bei constanter Zusammensetzung, vermag also nur eine verhältnissmässig geringe Verbreiterung der Spectrallinien hervorzurufen.

Wenn wir dagegen die in der Volumeneinheit enthaltene Dampfmenge steigern, so kommen viel häufiger gleichartige Molecüle zum Zusammenprall, die Verbreiterung der Linien wird demnach eine viel erheblichere sein. Dies stimmt vollständig mit den oben gefundenen experimentellen Daten überein.

Warum bei diesem Verbreiterungsprocesse aber immer eine stärkere Verbreiterung nach dem Roth hin stattfindet, lässt sich auf Grund der bis jetzt gewonnenen Einsichten in das Wesen des Leuchtens noch nicht klar erkennen. Hr. Liveing[1]) denkt sich die gleichartigen materiellen Theilchen, wenn sie in ihre gegenseitige Wirkungssphäre kommen, in der Weise aufeinander wirkend, dass sie sich gleich zu stimmen suchen, d. h. eine einzige resultirende Schwingungsform in dem umgebenden Aether anzuregen streben. Die Versuche zeigen, dass dabei im allgemeinen Schwingungen von längerer Periode resultiren würden.

Etwas ganz Aehnliches findet bei den Fluorescenzerscheinungen in den Körpern statt, welche dem Stokes'schen Gesetze gehorchen. Hier werden auch bei der Einwirkung von Schwingungen kürzerer Periode solche von längerer Periode angeregt. Hr. G. G. Stokes[2]) hat versucht, diese Erscheinung aus mechanischen Betrachtungen über die Art der Schwingungen im Molecül abzuleiten. Indessen haben die Discussionen nach dieser Richtung noch nicht den erforderlichen Grad von Strenge erreicht, dass man aus ihnen die zuletzt genannten Erscheinungen vollständig zu erklären vermag.

Zum Schlusse drängt es mich, Hrn. Professor Dr. Eilhard Wiedemann für die vielseitige Anregung und Unterstützung, die er mir auch bei dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Erlangen, Physik. Inst. der Univ. Februar 1888.

---

1) G. D. Liveing, Chemical equilibrium, the result of the dissipation of energy. Cambridge 1885. p. 92.

2) G. G. Stokes, Pogg. Ann. Ergbd. 4. p. 326f. 1854.

VI. *Ueber den Einfluss des Druckes auf den Brechungsexponenten des Wassers für Natriumlicht; von L. Zehnder.*

(Inauguraldissertation, für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 6—10.)

Die Untersuchung der Aenderung des Brechungsexponenten hat in erster Linie grosses theoretisches Interesse, weil sich aus neueren Lichttheorien physikalische Beziehungen ergeben haben, in welche der Brechungsexponent eingetreten ist. Es lässt sich also die Richtigkeit dieser Theorien durch Untersuchung des Brechungsexponenten prüfen. Sodann ist es für praktische Zwecke, für Experimentaluntersuchungen, wünschenswerth, genau über die Aenderungen der Brechungsexponenten informirt zu sein. Aus diesem Grunde veranlasste mich Hr. Prof. Röntgen, Untersuchungen über den Einfluss des Druckes auf die Aenderung des Brechungsexponenten in Angriff zu nehmen, weil solche Versuche mit ziemlich grosser Präcision ausgeführt werden können, und weil dagegen aus den bisher anderwärts veröffentlichten Beobachtungen hervorgeht, dass bei denselben die Grenze der möglichen Genauigkeit bei weitem noch nicht erreicht ist. In meiner Inauguraldissertation veröffentlichte ich meine Untersuchungen mit Wasser von 18^0 für Natriumlicht; seither habe ich noch weitere Beobachtungen mit Wasser bei anderen Temperaturen, bis zu 0^0, gesammelt. Weiterhin beabsichtige ich, andere Flüssigkeiten ähnlichen Versuchen zu unterwerfen. Da aber die Herstellung eines neuen, verbesserten Apparates ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt, will ich hier vorläufig eine Bearbeitung meiner Dissertation, sowie die seitherigen, daran anschliessenden Versuche mittheilen.

Experimentaluntersuchungen, welche sich auf die vorliegende Frage beziehen, wurden bisher meines Wissens nur veröffentlicht von den Herren Jamin[1]), Mascart[2]) und

---

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. **52.** p. 163. 1858.

2) Mascart, Pogg. Ann. **153.** p. 154. 1874.

später von Hrn. Quincke[1]); alle drei Beobachter kamen aber zu verschiedenen, miteinander ganz und gar unverträglichen Resultaten.

Hr. Jamin untersuchte mit seinem Interferentialrefractor die Aenderung des Brechungsexponenten von Wasser für weisses Licht, indem er mit Hülfe seines Compensators die durch Druckänderung bewirkte Verschiebung der Interferenzstreifen compensirte, d. h. die Streifen wieder in die anfängliche Stellung zurückführte. Die Art dieser Beobachtungsweise mit weissem Lichte und die Benutzung des Compensators sind wohl die Ursache, dass die einzelnen Ablesungen in gleichen Beobachtungsreihen Abweichungen von 7 Proc. zeigen. Im übrigen hat Hr. Jamin mit vieler Sorgfalt die von ihm erkannten Fehlerquellen beseitigt.

Hr. Mascart prüfte die Ergebnisse von Hrn. Jamin. Er theilte einen Lichtstrahl — nach den Angaben von Hrn. Fizeau — durch eine < förmige Doppelplatte in zwei parallele Strahlen, liess jeden derselben durch eine 2 m lange, mit Wasser gefüllte Röhre gehen, vereinigte die Strahlen wieder durch eine entsprechende, entgegengesetzt stehende Doppelplatte und führte dieselben endlich durch ein Prisma. Bei Druckänderungen in einer der Röhren entstanden Talbot'sche Streifen im Spectrum. Die Verschiebungen dieser Streifen fand aber Hr. Mascart nicht dem Drucke proportional. Seine Resultate waren überhaupt der Art, dass er ganz andere Schlüsse als Hr. Jamin aus denselben ziehen musste.

Hr. Quincke benutzte für seine Beobachtungen wieder den Jamin'schen Interferentialrefractor, wählte aber die Sonne als Lichtquelle. Um homogenes Licht zu erhalten, zerlegte er das Sonnenlicht durch Prismen in ein Spectrum, nachdem dasselbe die Versuchsröhre durchlaufen hatte; er beobachtete im Spectrum die Fraunhofer'schen Linien, ferner bei Druckänderungen die jenen parallel gestellten Interferenzstreifen, welche vor bestimmten Fraunhofer'schen Linien vorbeiwanderten. Die ganze Zahl vorbeige-

1) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 401. 1883.

gangener Streifen zählte er, die Bruchtheile berechnete er aus der Drehung eines Jamin'schen Compensators. Nachdem er in der Rohrleitung einen niedrigen Druck erzeugt hatte, beobachtete er die Streifenverschiebung bei langsamem Luftzutritt, also bei Druckerhöhungen. Ausser Wasser untersuchte Herr Quincke noch andere Flüssigkeiten.

Die einzelnen Beobachtungen in den Versuchsreihen von Hrn. Quincke weichen noch ungefähr um denselben Betrag voneinander ab, wie bei Hrn. Jamin, nämlich bis zu 8 Proc., sodass man wohl annehmen darf, dieselben seien vielleicht mehr zur Orientirung ausgeführt worden, als zu dem Zwecke, wirkliche Folgerungen aus denselben zu ziehen. Und in der That sind auch die Anordnungen von Hrn. Quincke nicht einwurfsfrei, sodass man in mannigfacher Hinsicht eine Vervollkommnung derselben wünschen möchte.

Ich benutzte zu meinen Versuchen einen durch das physikalische Institut in Giessen von Hrn. Dubosq in Paris bezogenen vorzüglichen Jamin'schen Interferentialrefractor. Princip und Construction desselben sind schon vielfach erläutert worden (Fig. 6); nur auf die Theorie der beobachteten Interferenzerscheinungen möchte ich noch etwas näher eingehen.

Auf die erste planparallele Platte des Interferentialrefractors fällt in schräger Richtung ein durch eine Cylinderlinse mit verticaler Axe in die Länge gezogener Lichtkegel. Auf den ersten Blick sollte es also scheinen, dass die Interferenzen sich dem Auge als verticale Streifen darbieten würden; sie sind aber horizontal am deutlichsten im Apparate zu sehen, oder als ellipsenähnliche Curvenbogen. Den Grund dieser Erscheinung suchte ich in dem Werth des Hrn. Ketteler[1]) über Farbenzerstreuung der Gase. Nun sind aber seine Ableitungen, wie er selbst schreibt, alle nur in Kürze abgewickelt, und zwar so gedrängt, dass sie Vielen, die sich nicht die nöthige Zeit dazu nehmen können, undeutlich bleiben dürften. Deshalb habe ich Hrn. Ketteler's Gleichungen nachzurechnen gesucht. Dabei bediene

1) Ketteler, Beobacht. üb. Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.

ich mich im wesentlichen der Figuren des Hrn. Ketteler zur bequemeren Vergleichung, sowie der von ihm gewählten Buchstabenbezeichnung.

Nehmen wir an, es trete von O (Fig. 8) aus der Lichtquelle ein beliebiger Strahl schräg auf die erste Platte M, unter beliebigem Winkel, so wird derselbe in A theils reflectirt, theils gebrochen. Der reflectirte Strahl geht von A nach E weiter. Von E aus betrachten wir nur noch den in die zweite Platte N gebrochenen uns besonders interessirenden Strahl, welcher den Weg $EFGV$ zurücklegt, während der bei A in die Platte M hineingebrochene Strahl nach Zurücklegung des Weges $ABCDV$ mit dem vorhin betrachteten Strahle parallel das System verlässt und also mit diesem zur Interferenz kommt, wenn die zwei Parallelen durch eine Linse (event. durch das Auge) in einen Punkt concentrirt werden. Die verschiedene Länge der eben bezeichneten Wege beider Strahlen ist für die Entstehung der Interferenz wesentlich und also in erster Linie zu berechnen. Da der Strahl OA in ganz beliebiger Richtung auf die Platte M fallend gedacht wird, so liegen nur die Strahlen OAE und $OABCD$ in einer Ebene, in der Ebene durch den Strahl OA und durch das Einfallsloth auf die Platte M, welche Ebene wir jetzt als unsere Zeichnungsebene auffassen. Die übrigen Wege $EFGV$ und DV treten aus dieser Ebene heraus, dagegen bewegen sie sich in zwei untereinander parallelen Ebenen weiter, weil sie wenigstens parallel auf die Platte N einfielen. Diese letzteren gezeichneten Linien sind also nur Projectionen auf die Ebene der Zeichnung. Ebenso ist der in der Zeichnung auftretende Winkel beider Platten nicht der Neigungswinkel derselben gegeneinander, sondern eine Projection α' dieses Winkels, weil die Platte N von der Zeichnungsebene im allgemeinen nicht senkrecht geschnitten werden kann. Ziehen wir noch in der Fig. 8 EL parallel AC und von dem Endpunkte des Strahles CD, d. h. von D aus die Senkrechte DK auf den Strahl GV, so wird die Wegdifferenz beider Strahlen, wie leicht zu ersehen:

$$(1) \qquad \varDelta = 2n\,AB + LD - 2n\,EF - GK,$$

wenn beide Platten denselben Brechungsexponenten n gegen das sie umgebende Medium (Luft) besitzen. Sind r und r' die Brechungswinkel der von uns verfolgten Strahlen in den Platten M und N, ferner D und D' die resp. Plattendicken, so sind:

$$AB = \frac{D}{\cos r}; \qquad EF = \frac{D'}{\cos r'}.$$

Ferner ergibt sich aus dem Dreieck DEL die Länge:

$$LD = \frac{EL \,.\, \sin \alpha'}{\sin LDE} = \frac{2\,D \operatorname{tg} r \,.\, \sin \alpha'}{\cos (i + \alpha')},$$

wenn wir noch mit i und i' die Einfallswinkel unseres betrachteten Strahles mit den resp. Ebenen M und N bezeichnen.

Zur Bestimmung der Länge GK denke man sich die Vorderfläche V der Platte N in die Zeichnungsebene umgeklappt (Fig. 7), so werden die zwei betrachteten Strahlen diese Vorderfläche V in E und in D unter bestimmtem, gleichem Einfallswinkel treffen. Die Linie ED muss die Schnittlinie der früheren Zeichnungsebene mit der jetzigen, d. h. mit der Vorderfläche V der Platte N sein. Tritt der eine Strahl bei E ins Innere der Platte N und in einem Punkte G wieder aus, so ist die Linie EG die Normalprojection der Richtung des Strahles durch E auf die Fläche V. Der Strahl geht weiter von G nach K, immer in der Einfallsebene des in E ankommenden Strahles in Beziehung auf die Platte N, welche Ebene also durch das Loth der Platte N in E und durch den Strahl selbst bestimmt wird. Wir bezeichnen diese Ebene mit W (in der Figur schraffirt und perspectivisch gezeichnet). Da diese Ebene W senkrecht steht auf der jetzigen Zeichnungsebene, so schneidet bekannterweise eine durch unsere früher construirte Normale DK normal zu GK gelegte Ebene die Zeichnungsebene in einer Geraden DP senkrecht zu EP, ferner die Ebene W in PK senkrecht zu GK. Der in der Ebene W auftretende Winkel PGK ist natürlich der Complementswinkel des Einfallswinkels für die Platte N, also $90 - i'$. Sei noch β der Winkel der Schnittlinien der beiden Einfallsebenen (für die Platten M und N) mit der Vorder-

fläche V der Platte N, also der Winkel von ED gegen EG, so wird nun die gesuchte Länge:

$$GK = GP \sin i',$$
$$GP = EP - EG = ED \cos\beta - 2D' \operatorname{tg} r',$$

und weil sich aus der vorigen Figur (7) die Länge von ED vermittelst des schon früher betrachteten kleinen Dreieckes ergibt:

$$ED = \frac{EL \,.\, \sin ELD}{\sin LDE} = \frac{2D \operatorname{tg} r \cos i}{\cos(i + \alpha')},$$

so wird:

$$GK = 2\left[D\,\frac{\operatorname{tg} r \cos i}{\cos(i + \alpha')}\cos\beta - D' \operatorname{tg} r'\right]\sin i'.$$

Um die Beziehungen der Winkel untereinander leicht zu übersehen, denken wir uns von allen in den Figuren 7 und 8 auftretenden Ebenen und Geraden die Richtungen in eine Kugel mit dem Radius Eins eingezeichnet (Fig. 9). Seien also LO und $L'O$ die beiden Einfallslothe, darauf senkrecht die Ebenen OBE und OBD, entsprechend den resp. Platten M und N. Sei ferner OS die Richtung der Strahlen AE und CD von Fig. 7. Nun ist in der Figur leicht zu erkennen, dass $\sphericalangle ABC = \alpha$ ist, gleich dem Winkel beider Platten miteinander. Ferner ist $AC = \alpha'$; $SL = i$; $SL' = i'$; $DC = \beta$, und es ergibt sich aus dem bei D rechtwinkligen sphärischen Dreiecke:

$$\cos DC = \frac{\cos SC}{\cos SD} \qquad \text{oder:} \qquad \cos\beta = \frac{\sin(i + \alpha')}{\sin i'}.$$

Durch Einsetzen dieser Relation in die frühere Gleichung erhält man:

$$GK = 2D \operatorname{tg} r \operatorname{tg}(i + \alpha') \cos i - 2D' \operatorname{tg} r' \sin i'.$$

Setzt man nun die vier erhaltenen Weglängen in die erste Gleichung für $\varDelta$ ein, sondert die Factoren $D/\cos r$ und $D'/\cos r'$ ab und löst im Zähler $\sin(i + \alpha')$ auf, so heben sich die Glieder mit α' weg, und es bleibt:

$$\varDelta = \frac{2D}{\cos r}[n - \sin r \sin i] - \frac{2D'}{\cos r'}[n - \sin r' \sin i'].$$

Drückt man noch die Winkel r und r' durch i und i' aus, mit Hülfe des Brechungsexponenten n, also $\sin r = \sin i/n$ u. s. w., so wird einfach:

(2) $$\frac{\Delta}{2} = D\sqrt{n^2 - \sin^2 i} - D'\sqrt{n^2 - \sin^2 i'}.$$

Was die Form der Streifen betrifft, so denkt sich Hr. Ketteler das Auge als Spitze eines Kegels von unendlich grosser Basis. Es seien dann die Beziehungen zwischen den beiden Einfallswinkeln i und i' aufzusuchen, in die Gleichung zu setzen und letztere als Polargleichung der in eine Hohlkugel gezeichneten Curven zu behandeln. Zur Erläuterung dieser Anschauungen möchte ich Folgendes beifügen: Die aus dem Interferentialrefractor in das Auge gelangenden Strahlenpaare bilden gewisse Winkel mit der zweiten Platte N, nämlich die Winkel i'. Für die Form der Curven ist es aber offenbar gleichgültig, ob ich die die Platte N verlassenden Strahlen oder die ebenfalls mit ihr die Winkel i' bildenden auf dieselbe einfallenden Strahlen betrachte, und da die letzteren Strahlen als Richtungen OS bereits in der Fig. 9 eingetragen und die Winkelbeziehungen nachgewiesen worden sind, so kann ich einfach die Abhängigkeit der Lage des Strahles OS von der Wegdifferenz ausrechnen oder umgekehrt, um die Curven ihrer Form nach zu erhalten. Der Strahl OS ist also nach dieser Anschauung weder dem von der Lichtquelle herkommenden, noch dem in das Auge dringenden Strahle, sondern dem zwischen beiden Platten sich fortbewegenden Strahle parallel. Dem einfallenden Strahle würde vielmehr in der Ebene $OLSA$ ein Radius entsprechen, welcher einen um den Winkel LS nach der entgegengesetzten Seite von L abzutragenden Durchstosspunkt durch die Kugel besitzt, während zu dem austretenden Strahle ein um den Winkel $L'S$ nach der anderen Seite von L' abstehender Radius der Kugel gehören müsste. Die von diesem letzteren Radius auf der Oberfläche beschriebenen Curven sind aber den von S beschriebenen ähnlich, für die Kugeloberfläche und für L' als Aehnlichkeitscentrum, wenn man die betreffenden Beziehungen von der Ebene auf die Kugeloberfläche überträgt, oder wenn man alles normal auf die Tangentialebene in L' projicirt.

Wählt man die Ebene der Einfallslothe LOL' (Fig. 9) als Ausgangsebene eines räumlichen Systems von Polar-

coordinaten, die Mittellinie OM des Winkels beider Lothe, welchen wir jetzt 2α nennen, als Axe, benennt man demzufolge den Winkel SOM mit ϱ, den Flächenwinkel SML mit δ, so erhält man aus entsprechenden sphärischen Dreiecken:

$$\cos i = \cos\varrho\cos\alpha + \sin\varrho\sin\alpha\cos\delta,$$
$$\cos i' = \cos\varrho\cos\alpha - \sin\varrho\sin\alpha\cos\delta,$$

wodurch die Gl. (2) übergeht in:

$$(3)\quad \begin{cases} \dfrac{\varDelta}{2} = D\sqrt{n^2 - 1 + (\cos\varrho\cos\alpha + \sin\varrho\sin\alpha\cos\delta)^2} \\ \qquad - D'\sqrt{n^2 - 1 + (\cos\varrho\cos\alpha - \sin\varrho\sin\alpha\cos\delta)^2}. \end{cases}$$

Für den Gangunterschied $= 0$ lassen sich die Curven leicht noch weiter verfolgen. Setzt man nämlich $\varDelta = 0$ ein, schafft die Quadratwurzeln fort und führt statt $\sin\varrho$ und $\cos\varrho$ ihr Verhältniss $\operatorname{tg}\varrho$ ein, so erhält man:

$$(4)\quad \begin{cases} \operatorname{tg}^2\varrho\,(D^2 - D'^2)\,[(n^2 - 1) + \sin^2\alpha\cos^2\delta] \\ \qquad + 2\operatorname{tg}\varrho\,(D^2 + D'^2)\sin\alpha\cos\alpha\cos\delta \\ \qquad + (D^2 - D'^2)(n^2 - \sin^2\alpha) = 0. \text{[1]} \end{cases}$$

Die Gleichung ist quadratisch für $\operatorname{tg}\varrho$. Denkt man sich im Punkte M an die Kugel eine Tangentialebene gelegt, so beschreibt die Veränderliche $\operatorname{tg}\varrho$ als Radiusvector in dieser Ebene eine Curve, und diese Curve wird gerade durch obige Gl. (4) dargestellt.

Weiter findet Hr. Ketteler, dass der Mittelpunkt der Curve um:

$$\operatorname{tg}\varrho_0 = -\tfrac{1}{2}\,\frac{D^2 + D'^2}{D^2 - D'^2}\,\frac{\sin 2\alpha}{n^2 - \cos^2\alpha} \text{[2]}$$

vom Durchstosspunkte M der Mittellinie durch die Kugeloberfläche abstehe, was man sofort einsieht, wenn man $\delta = 0$, also $\cos\delta = 1$ einsetzt und durch den Factor von $\operatorname{tg}^2\varrho$ wegdividirt. Die halbe Summe der Wurzeln der quadratischen Gleichung ergibt für $\cos\delta = 1$ den Mittelpunkt der Curve, weil diese für die Linie $\delta = 0$ als Axe symmetrisch ist.

---

1) Hr. Ketteler gibt in der ersten Klammer $(D^2 + D'^2)$ an. Für $\operatorname{tg}\varrho$ habe ich nicht r eingeführt, weil bald nachher wieder ein r erscheint.

2) Im Original fehlt vor dem Quotienten das Minuszeichen.

Das Verhältniss der Curvenaxen ist:

$$\frac{b}{a} = \sqrt{\frac{n^2 - \cos^2\alpha}{n^2 - 1}}.$$

Setzt man nämlich die Polarcoordinaten auf gewöhnliche Weise in rechtwinklige Coordinaten um und transformirt die Gleichung auf den Mittelpunkt, so ergibt sich sofort jenes einfache Verhältniss.

Zur weiteren Discussion untersucht man die von den veränderlichen Coordinaten freien Glieder der zuletzt erhaltenen Mittelpunktsgleichung auf ihren negativen Werth. Ist:

$$\sin 2\alpha > \frac{D^2 - D'^2}{D D'} \sqrt{n^2 (n^2 - 1)}\ {}^{1)},$$

so sind diese Curven Ellipsen, und die übrigen, positiven und negativen Gangunterschieden entsprechenden Streifen breiten sich innen und aussen um diese Ellipsen aus. Erreicht $\sin 2\alpha$ jenen Werth, so schrumpft die Ellipse in einen Punkt zusammen, und für ein noch kleineres α werden beide Axen imaginär. Auf die Gleichungen selbst geht Hr. Ketteler nicht weiter ein.

In Fällen dagegen, in welchen $D = D'$ gesetzt werden kann, wenn also beide Platten gleich dick sind, kann man für beliebige Gangunterschiede die Quadratwurzeln durch doppelte Quadrirung fortschaffen. Wenn man überdies noch die Abkürzungen: $\varDelta / 2D = C$ und $\sin \varrho = r$ einführt, so erhält man ohne Schwierigkeit die Gleichung:

$$(5) \begin{cases} r^4 \sin^2 2\alpha \cos^2 \delta - r^2 [C^2 \cos^2\alpha + (4\cos^2\alpha - C^2) \sin^2\alpha \cos^2\delta] \\ \qquad + C^2 (n^2 - \sin^2\alpha - \frac{1}{4} C^2) = 0, \end{cases}$$

welche in Form von r den Sinus als variabeln Radiusvector enthält. Wenn man auf die früher betrachtete Tangentialebene in M die wirklichen, auf der Kugeloberfläche befindlichen Curven normal projicirt, so erhält man also Curven von obiger Gleichung.

Ueber den Verlauf der Curven gibt Hr. Ketteler folgende Discussion: „Geht man zur Gl. (3) zurück, so ergibt sich zunächst, dass $\varDelta$ sowohl für $\cos \varrho = 0$, als für

1) Hr. Ketteler schreibt im Nenner $D^2 D'^2$, während ich DD' gefunden habe.

$\cos\delta = 0$ verschwindet. Dem ersteren entspricht ein mit dem Radius der Kugel auf ihr beschriebener Kreis", (er denkt sich darunter einen grössten Kreis, durch die Normalebene des Strahles OM aus der Kugel herausgeschnitten und betrachtet die Normalprojection desselben auf die Tangentialebene in M), „dem letzteren eine senkrecht zur Ebene der Einfallslothe errichtete Schnittebene und als Projection eine gerade Linie" (also die betreffende Normalebene durch den Strahl OM). „In den durch die genannten Kreise ausgeschnittenen Kugelvierteln breiten sich die isochromatischen Linien aus. Solange $\sin^4\varrho$ vernachlässigt werden kann, ist ihre Gestalt hyperbelförmig, weiterhin aber schliessen sich ihre Enden wieder zusammen. Verfolgt man nämlich das Anwachsen der Gangunterschiede in der Ebene der Einfallslothe, so steigen dieselben von $\varrho = 0$ aus allmählich bis zu einem Maximum, resp. Minimum, den Polen des Curvensystems, an, um dann bei $\varrho = 90^0$ wiederum auf 0^0 zurückzusinken."

Hr. Ketteler gibt dann in seiner Zeichnung Fig. 7 die Curven an, wie er sich dieselben vorstellt, und bemerkt noch, von diesen Curven sei es leicht, auf den weniger symmetrischen allgemeinen Fall zurückzuschliessen.

Derselbe berechnet die Lage der beiden Pole durch Differentiation der Gl. (3) nach ϱ. Man erhält so:

$$(6) \qquad n^2 \cos 2\varrho_m \cos 2\alpha + (\cos^2\varrho_m - \cos^2\alpha)^2 = 0$$

oder: $$\operatorname{tg}^2\varrho_m = \frac{\sqrt{n^2(n^2-1)}\cos 2\alpha - \frac{1}{4}\sin^2 2\alpha}{n^2\cos 2\alpha - \cos^4\alpha}.$$

Natürlich kann man bei der Differentiation $\delta = 0$, also $\cos\delta = 1$ einsetzen, weil die Curvenschaar die Axe $\delta = 0$ besitzt und auf ihr die Pole derselben gesucht werden. Nach mehrfachen Umformungen gelangt man ohne wirkliche Schwierigkeiten zu der ersten Gleichung; dieselbe vereinfacht sich sehr rasch, wenn man anfänglich Summe und Differenz der beiden Winkel α und ϱ beibehält und nachher symmetrisch entwickelt. Die zweite Gleichung lässt sich aber kaum aus der ersten nur durch Einführung von tangens statt sinus und cosinus ableiten. Wenn man dagegen aus derselben

einzeln $\sin^2$ und $\cos^2$ berechnet und ihr Verhältniss bildet, ferner die Vorzeichen beim Wurzelausziehen richtig bestimmt, so ergibt sich die betreffende Gleichung ohne Weitläufigkeiten.

Für hinlänglich kleine α wird somit:

$$\operatorname{tg} \varrho_m = \sqrt[4]{\frac{n^2}{n^2 - 1}},$$

ϱ_m ist also stets grösser als 45^0, als die Mitte zwischen den $\Delta = 0$ entsprechenden Schnittpunkten 0 und 90^0.

Für den Jamin'schen Apparat ist es von grosser Wichtigkeit, die Distanz beider interferirenden Strahlen möglichst gross wählen zu können. Diese Distanz ist:

$$x = 2D \operatorname{tg} r \,.\, \cos i,$$

wie aus der Fig. 8 leicht ersichtlich. Sucht man durch Differentiation für x das Maximum, so erhält man:

$$\sin^4 i_m - 2n^2 \sin^2 i_m + n^2 = 0,$$

oder wenn man sinus durch tangens ausdrückt:

$$\operatorname{tg}^4 i_m = \frac{n^2}{n^2 - 1}. \tag{7}$$

Dieser Ausdruck ist genau der obige für $\operatorname{tg}^4 \varrho_m$. Für sehr kleine α fallen eben ϱ und i nahezu zusammen.

Nach diesen Entwickelungen ist es leicht verständlich, warum horizontale Streifen im Jamin'schen Apparate entstehen können. Mit dem Beobachtungsfernrohr übersieht man stets nur ein sehr kleines Gesichtsfeld. Richtet man also das Fernrohr auf irgend einen Theil der behandelten Curven, so übersieht man von denselben so wenig, dass man sie als geradlinig ansehen kann. Man wird demnach je nach der Krümmung derselben in jeder beliebigen Richtung die Streifen erhalten können, was auch wirklich der Fall sein muss, wenn man den Einfallswinkel des Lichtes in die erste Platte genügend zu variiren vermag. Bei dem zu meinen Versuchen dienenden Apparate waren in dieser Beziehung Grenzen gezogen, und doch konnte man bei demselben leicht so stark gekrümmte Curven erhalten, dass der Pol selbst, aus welchem bei Streifenverschiebungen die Streifen herauszuwachsen oder in ihn zusammenzuschrumpfen schienen,

sichtbar war, und dass man sogar nahezu verticale, wenn auch viel mehr verschwommene Streifen zu erhalten im Stande war.

Nach diesen theoretischen Entwickelungen über die Form der Streifen des Apparates gehe ich zur specielleren Beschreibung meiner Versuchsanordnungen über.

Das zu untersuchende Wasser befand sich in zwei Glasröhren von 41,6 cm Länge und 0,7 cm Weite, mit seitlichen Ansatzröhren an beiden Enden, sodass man die Röhren bequem füllen und nach Belieben Wasser durchfliessen lassen konnte. Auf beiden Enden derselben waren gut passende Messinghülsen aufgekittet, und diese bildeten vermittelst vier aus einer 0,37 cm dicken, genau planparallelen Platte geschnittenen, mit Siegellack aufgekitteten Glasplättchen den Abschluss der Röhren. Beide Röhren waren durch Zwischenstücke fest miteinander verbunden, in der Entfernung der beiden interferirenden Strahlen; sie lagen während der Versuche in einem grösseren Glastroge, von welchem diejenigen Seiten, durch welche die beiden Lichtstrahlen ein- und austreten mussten, aus Spiegelglas bestanden, was bei diesen Versuchen noch genügte, wenigstens zu keinen bemerkbaren Störungen Anlass gab. Der mit Wasser gefüllte Glastrog eliminirte die Wirkungen der ungleichen Ausdehnungen der Röhren durch Druck- oder Wärmeentwickelungen nahezu vollständig, denn die ausserordentlich geringen Ausdehnungen konnten sich nur durch die Aenderung des Brechungsexponenten des innen und aussen befindlichen Wassers für eine Wassersäule von der Länge jener Ausdehnung geltend machen, also nur durch eine verschwindend kleine Grösse. Ueberdies hatte das Wasser die Röhren auf constanter gleichmässiger Temperatur zu halten, und besonders mussten die Temperaturänderungen in den Röhren durch Druckvermehrung und Druckverminderung möglichst rasch wieder ausgeglichen werden. — Auf der einen Seite der Röhren brachte ich in den seitlichen Ansatzröhren Glashähne an, um die Röhren nicht durch Korke oder ähnliche Hülfsmittel abschliessen zu müssen und doch jederzeit allfällig auftretende Luftbläschen entfernen zu können.

Von dem Druckapparat stellte ich die Verbindung mit den anderen seitlichen Ansätzen der Versuchsröhren durch kurze starke Gummischläuche her, mit Glas-┬-Stücken dazwischen, deren zwei Schenkel sich durch Glashähne absperren liessen, sodass man entweder die Manometer ganz abschliessen, mit ihren Röhren allein oder auch noch mit dem Aussenraume in Verbindung setzen konnte, letzteres zum Zwecke der Füllung mit luftfreiem Wasser. Durch die Schlauchverbindungen war eine Uebertragung der Erschütterungen von dem Druckapparate auf den Interferentialrefractor möglichst vermieden.

Den Druckapparat, welcher gleichzeitig zur Druckvermehrung, Druckverminderung und zur Ablesung dienen sollte, stellte ich selbst mit möglichst einfachen Mitteln her. Derselbe bestand im Principe aus zwei nebeneinander angebrachten Manometern des Jolly'schen Luftthermometers, also aus zwei in seitlichen Führungen beweglichen, ziemlich weiten Glasröhren, welche durch starke, mit Quecksilber gefüllte Schläuche mit anderen festgeschraubten Glasröhren verbunden waren, wobei ich die ersteren an einer und derselben um eine lose Rolle geschlungenen Schnur aufgehängt hatte, sodass beim Heben der einen Röhre die andere sich senken musste, und umgekehrt. Die ganze Länge der Verschiebung jeder Röhre betrug ca. 150 cm. An sieben verschiedenen Höhenstellungen brachte ich hinter den beweglichen Glasröhren Holzmaassstäbe von 10 cm Länge an, deren Entfernungen ich mit dem Comparator auf 0,01 cm genau bestimmte und nachher die Ablesungen für die nachfolgenden Tabellen auf einen einheitlichen Maassstab reducirte. Ebenso befand sich an den festen Glasröhren je ein Maassstab zur Ablesung, da sich auch jene Quecksilberkuppen nicht unbeträchtlich verschoben. Die Ablesungen geschahen, zur Vermeidung der Parallaxe, mit Hülfe von Spiegelstreifen, welche an den Glasröhren befestigt waren.

Ein kleines, schwach vergrösserndes Fernrohr diente zur Beobachtung der Interferenzstreifen, welche durch Natronlicht (Sodaperle im Bunsenbrenner) hervorgebracht wurden. Doppelschirme aus glänzendem Weissblech, deren einzelne

Platten in etwa 2 cm Abstand miteinander verbunden waren, sodass die Luft frei zwischen ihnen circuliren konnte, schützten den ganzen Interferenzapparat gegen strahlende Wärme der Flamme und des Beobachters. Der benutzte Bunsenbrenner war so construirt, dass seine Flamme jederzeit sofort ausgelöscht oder wieder hergestellt werden konnte, nur durch Drehen eines Hahnes. Ich liess also denselben nur während der Einstellung der Streifen brennen, während aller Ablesungen löschte ich ihn aus, sodass infolge dessen die Temperatur des ganzen Raumes sich sehr wenig änderte. Die strahlende Wärme des Brenners suchte ich ausserdem vom Eindringen in den Apparat durch die nothwendige Oeffnung des einen Schirmes und durch die Cylinderlinse hindurch abzuhalten, indem ich ein mit Alaunlösung gefülltes, mit parallelen Glaswänden versehenes Gefäss von 2,5 cm Wasserschichtdicke zwischen die Natronflamme und die Cylinderlinse einschob. Zur Temperaturbestimmung befanden sich zwei Thermometer im Wasser des Glastroges, nahe den beiden Enden desselben, mit $^1/_5$, resp. $^1/_{10}$ Gradtheilung; ebenso war am Druckapparat ein Thermometer angebracht, zur Correction der Quecksilbersäulen.

Nach mehreren nothwendigen Vorbereitungen und Beobachtungen, welche zu der oben beschriebenen Construction des Apparates Anlass gaben, führte ich die Versuche in folgender Weise aus.

Ich füllte die Röhren und Schläuche des Druckapparates mit Quecksilber und die zur Beobachtung dienenden Glasröhren, sowie die Zuleitungen vom Druckapparate zu den letzteren mit gewöhnlichem, destillirtem, luftfrei gemachtem Wasser. Nach Entfernung aller sichtbaren Luftbläschen kochte ich nochmals destillirtes Wasser gut aus, kühlte es möglichst rasch und ohne Schütteln durch Einstellen in fliessendes, kaltes Wasser ab und liess es sofort nach genügender Temperaturerniedrigung durch die Versuchsröhren hindurchfliessen, das vorher darin befindliche Wasser mit demselben verdrängend. Nach diesen Vorsichtsmaassregeln durfte ich ruhig die Druckänderungen, vom Atmosphärendruck an gerechnet, innerhalb der Grenzen von 60 cm Druck-

verminderung bis zu 90 cm Druckvermehrung, in Quecksilbersäulen gemessen, vornehmen.

Die Beobachtungen machte ich in nachfolgend angegebener Reihenfolge, wobei die Buchstabenbezeichnungen auf die Tabellen I und II sich beziehen.

In der ungefähren Mittellage der beiden beweglichen Quecksilbergefässe stellte ich die letzteren durch Verschiebung so ein, dass im Beobachtungsfernrohre genau der Kreuzungspunkt der um 45° gegen die Streifen gedrehten Fäden des Fadenkreuzes auf die Mitte eines Interferenzstreifens fiel. Dann verkleinerte ich die Flamme des Bunsenbrenners und las die beiden im Glastroge stehenden Thermometer ϑ_1 und ϑ_2 (näher der Natronflamme, als ϑ_1), sowie das am Druckapparate hängende Thermometer ϑ ab. Hierauf stellte ich bei vergrösserter Natronflamme nochmals mit möglichster Genauigkeit auf den betreffenden Streifen ein, löschte die Flamme zum zweiten mal aus, las die vier Quecksilberkuppen h_1, h_2, h_3, h_4 ab und notirte die Beobachtungszeit t. Nun verschob ich das eine bewegliche Quecksilbergefäss soweit, bis sieben Interferenzstreifen am Fadenkreuz vorbeigegangen waren, nämlich um ungefähr 25 cm, wodurch das andere Gefäss um einen gleichen Betrag in entgegengesetzter Richtung sich zu bewegen gezwungen wurde, sodass eine Gesammtdruckänderung von etwa 50 cm eintrat; ich stellte dann das Fadenkreuz in der nämlichen sorgfältigen Weise auf den betreffenden Interferenzstreifen ein und notirte wiederum alle Ablesungen wie oben. In dieser Reihenfolge führte ich alle Beobachtungen aus und vollendete stets mindestens eine Reihe in unmittelbarer Aufeinanderfolge, mit durchschnittlich 5 bis 7 Minuten Zeitaufwand für jede Beobachtung. Die Reihen selbst variirte ich in der Weise, dass ich die Aufeinanderfolge der Druckvermehrungen und Druckverminderungen in beiden Röhren abwechseln liess; die Resultate wurden von dieser Umkehrung der Versuchsanordnung nicht berührt.

Die ersten sechs Beobachtungsreihen, die mir genügende Resultate ergaben, stellte ich bei 17° an; ihre Ergebnisse liessen eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur er-

kennen. Ich veröffentlichte sie in meiner Dissertation[1]), will sie dagegen hier übergehen, weil ich seither andere Beobachtungen bei viel grösseren Temperaturintervallen ausgeführt habe, und weil andererseits die mit einer neuen Wasserfüllung bei 18° ausgeführten Reihen noch eine weit bessere Uebereinstimmung der Beobachtungen untereinander zeigten. Bevor ich aber auf die letzteren eingehe, will ich noch einige Versuche erwähnen, welche ich zur Ermittelung von Fehlerquellen unternahm.

Um mich über allfällige störende Einwirkung der Compressionswärme zu informiren, führte ich Versuche mit ganz raschen, möglichst grossen Druckänderungen aus, ohne aber auf diese Weise Werthe zu erhalten, welche von den durch langsame Druckänderungen erhaltenen eine erkennbare Abweichung zeigten. Hr. Jamin und Hr. Quincke haben gleicher Weise eine solche Einwirkung nicht wahrgenommen. Ferner führte ich Beobachtungen mit jeder der beiden Röhren einzeln aus und versicherte mich durch dieselben, dass die Resultate die gleichen werden, ob man vermehrten oder verminderten Druck auf die Röhren wirken lässt. Die Beobachtungen, welche mir über die erwähnten Fragen Aufschluss geben sollten, habe ich ebenfalls in meiner Dissertation veröffentlicht. Dieselben ergaben ein negatives Resultat, d. h. sie liessen solche störenden Einflüsse nicht mit Sicherheit erkennen.

Ausser den früher erwähnten, von vornherein durch die Anordnung des Apparates vermiedenen Fehlerquellen hatte ich mein Augenmerk noch auf folgende Eventualitäten gerichtet: Es konnten die mit seitlich angeschmolzenen Ansätzen versehenen Glasröhren durch die ziemlich beträchtlichen Druckdifferenzen von je zwei Atmosphären sich etwas krümmen, wodurch die die Röhren abschliessenden Glasplatten in schräger Stellung wie ein Jamin'scher Compensator eine Streifenverschiebung hervorzubringen im Stande sein würden. Ich konnte aber mit dem Kathetometer, welches ich auf eine scharfe Linie in der Mitte der Röhren einstellte,

---

1) L. Zehnder, Inauguraldissertation, Giessen 1887.

auch nicht einmal $^1/_{100}$ mm Ausbiegung der langen Röhren entdecken, sodass wohl solche Fehler nicht von Einfluss waren. — Ferner konnten sich die 0,37 cm dicken, die Glasröhren abschliessenden planparallelen Glasplatten unter den starken Drucken ausbiegen und ebenfalls eine dem Jamin'schen Compensator ähnliche Wirkung hervorbringen, oder dieselben konnten unter dem variablen Drucke ihren Brechungsexponenten in fühlbarer Weise ändern. In diesem Sinne stellte ich besondere Versuche an mit ganz kurzen Röhren von nur 2 cm Länge und 0,75 cm lichter Weite, auf welche ich dieselben Glasplättchen an denjenigen Stellen aufkittete, welche der Versuchsanordnung mit den längeren Röhren entsprachen. Die Resultate der Beobachtungen mit den kurzen Röhren harmonirten vollständig mit denjenigen für die langen Röhren, nur waren begreiflicherweise die Fehlergrenzen dabei sehr beträchtlich geworden. — Endlich musste ich mich noch vergewissern, ob bei Druckvermehrung in beiden Röhren zugleich die Interferenzstreifen ganz und gar unbeweglich blieben, was denn auch in der That der Fall war.

Zum Verständniss der folgenden Beobachtungsreihen mögen noch folgende Erläuterungen dienen:

Ausser den zufälligen bleibenden Verschiebungen der Interferenzstreifen beobachtete ich auch ein geringes, fortwährendes Wandern der Streifen, wie es sich leicht aus Vergleichungen der mittleren Stellungen der Manometer (Beobachtungen 1, 7, 13 in Tabelle I etc.) ersehen lässt. Dieses Wandern erklärt sich zum Theil aus undichten Stellen der Rohrleitungen, zum Theil aus unregelmässigen Temperatureinflüssen auf den Interferentialrefractor, ferner aus der elastischen Nachwirkung der Schläuche und aus Erschütterungen, welche vom Beobachter oder von ausserhalb auf den Apparat übertragen worden waren. Ich hoffe, dasselbe bei dem neuen, in Ausführung begriffenen Apparate auf ein Minimum beschränken zu können; bei den bisherigen Versuchen glaubte ich demselben genügende Rechnung zu tragen, wenn ich die Gesammtänderung von Mittellage zu Mittellage auf die dazwischen vorgenommenen Einzelverschiebungen zu glei-

chen Theilen vertheilte. Die erwähnte elastische Nachwirkung der Schläuche machte sich ziemlich stark fühlbar, sodass ich mich veranlasst fand, die Beobachtungen nicht zu rasch nacheinander auszuführen, und überdies zuerst eine vorläufige und erst ein paar Minuten nachher die definitive Einstellung auf das Fadenkreuz vorzunehmen, wie ich es früher auseinandersetzte.

Meine Zahlenangaben sind ohne weiteres verständlich, wenn ich noch hinzufüge, dass in der mit p überschriebenen Columne die aus den Ablesungen der Quecksilberstände h_1, h_2, h_3, h_4 sich ergebenden Druckdifferenzen zwischen den beiden Versuchsröhren, von einer Einstellung bis zur nächstfolgenden, in Centimeter Quecksilber, auf 0^0 reducirt, angegeben sind, unter Berücksichtigung desjenigen variablen Druckes, welcher der über dem Quecksilber stehenden Wassersäule entsprach, und mit der für das oben erwähnte Wandern der Streifen nöthig werdenden Correction. Die Entfernungen der Maassstäbe und die Höhe des ganzen Druckapparates erlaubten nicht immer eine Verschiebung um die gleiche Zahl von sieben Interferenzstreifen. Zur besseren Uebersicht habe ich aber alle Werthe auf sieben Streifen umgerechnet, durch Addition der einem Streifen entsprechenden Quecksilbersäule, wie sie sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus sämmtlichen Beobachtungen berechnen liess. Für die Ergebnisse p sämmtlicher Reihen berechnete ich die Mittelwerthe ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate, und endlich die mittleren Fehler der Resultate nach der Formel $\pm\sqrt{\Sigma\Delta^2/n(n-1)}$. — Die erhaltenen Zahlen entsprechen stets einer Vergrösserung des Brechungsexponenten mit zunehmender Dichte. (Siehe Tab. I p. 109.)

ϑ_m bedeutet die Temperaturmittelwerthe (in Centigraden), p_m die Druckmittelwerthe (in cm Hg) aus sämmtlichen Einzelbeobachtungen einer Reihe. Der Raumersparniss halber habe ich nur diese eine Tabelle I in ihrer Vollständigkeit gegeben; in der folgenden Tabelle II sind nur noch die Ergebnisse aller Beobachtungsreihen enthalten. Darin haben L, ϑ_m, p, p_m die bisherige Bedeutung, dagegen sind in den beiden neben ϑ_1 befindlichen Zeilen die Grenzwerthe, zwischen

welchen die Temperaturen des ersten Thermometers langsam sich änderten, und neben ϑ_2 die entsprechenden Grenzwerthe für das zweite Thermometer enthalten. (Siehe Tab. II p. 110.)

Tabelle I.

Glasröhren von der Länge: $L = 41{,}587$.

ϑ_1	ϑ_2	ϑ	t	h_1	h_2	h_3	h_4	p
18,0	18,0	18,7	4^h $49{,}5^m$	74,64	87,21	87,34	74,01	49,36
18,0	18,0	18,9	59,9	74,33	62,07	112,42	74,54	49,37
18,0	18,0	19,0	5 6,9	73,97	36,70	137,51	75,27	49,38
18,0	18,0	19,1	14,9	73,57	14,61	159,05	76,22	49,34
18,0	18,0	19,1	21,0	73,65	36,40	137,71	75,64	49,34
18,0	18,0	19,1	27,0	73,86	61,67	112,68	75,09	49,37
18,0	18,0	19,2	32,8	74,18	86,93	87,60	74,64	49,62
18,0	18,0	19,2	37,2	74,66	112,25	62,31	74,25	49,49
18,0	18,0	19,2	45,0	75,38	137,54	36,91	73,87	49,27
18,0	18,0	19,2	52,3	76,28	159,14	14,99	73,53	49,34
18,0	18,0	19,2	58,3	75,84	137,72	36,53	73,67	49,58
18,0	18,1	19,2	6 5,4	75,39	112,63	61,84	73,93	49,40
18,0	18,1	19,3	11,5	75,00	87,46	86,93	74,30	
$\vartheta_m = 18{,}01^0$							$p_m =$	49,41 ±0,03

Die Versuche bei 18⁰ sind im vergangenen Sommer ausgeführt worden, in einem Raume, welcher schon wochenlang immer angenähert dieselbe Temperatur von 18⁰ besessen hatte. Aus diesem Grunde sind wohl diese Versuche so viel genauer ausgefallen, als die übrigen, im gegenwärtigen Winter ausgeführten Versuche, bei welchen ich die Temperaturen des Beobachtungsraumes immer stark variiren musste, um dieselben in die Nähe der Temperatur des Wasserbades zu bringen. Die früher erläuterte Einstellung der Streifen auf die Mitte des Fadenkreuzes liess sich, wenn man sich deutliche Interferenzstreifen verschaffte, sehr genau ausführen, mindestens auf ein Vierzigstelstreifen genau, wie sich aus den Versuchen bei 18⁰ ergibt. Die zum Theil mehr als doppelt so grosse Unsicherheit bei allen übrigen Beobachtungen kann sich also nur durch schädliche äussere Temperatureinflüsse auf den Interferentialrefractor erklären lassen. Vorläufige Versuche, welche ich nebenbei mit Schwefelkohlenstoff anstellte, haben denn auch ergeben, dass ohne erkennbare äussere Veranlassung die Streifen sehr stark, manchmal um 1 bis 2 Streifenbreiten um eine Mittellage schwankten.

Tabelle II.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
L	41,580	42,063	42,063	41,581	41,582	41,582	41,582	41,582
ϑ_1	−0,8	—	+0,2	1,4	2,7	2,8	2,7	3,3
	−0,6	—	+0,5	0,8	2,6	2,6	3,1	3,1
ϑ_2	−0,9	+0,06	0,3	1,4	2,6	2,8	2,7	3,1
	−0,7	+0,06	0,6	0,6	2,6	2,6	3,1	2,9
ϑ_m	*−0,78*	*+0,06*	*0,42*	*1,05*	*2,62*	*2,67*	*2,92*	*3,10*
p	44,62	43,59	44,19	45,37	45,59	46,02	45,34	45,96
	44,72	44,00	44,06	45,23	45,83	45,69	45,80	45,53
	44,29	45,09	44,70	45,08	45,61	45,49	45,72	45,83
	44,30	44,72	44,05	45,01	45,59	45,64	45,45	45,54
	44,42	43,99	44,46	45,29	45,70	45,93	45,79	45,76
	44,87	43,84	44,38	45,38	45,76	45,62	45,65	45,99
	44,64	44,23	44,86	45,26	45,16	45,15	45,91	45,94
	44,55	44,00	44,51	44,92	46,06	45,60	45,95	45,95
	44,74	44,44	44,18	45,13	45,70	45,85	45,66	45,98
	44,59	44,12	44,31	44,77	45,51	45,56	45,52	46,10
	44,74	44,14	44,73	45,27	45,68	45,39	45,84	45,70
	44,60	44,36	44,46	45,26	45,68	45,64	46,14	46,03
p_m	*44,58*	*44,23*	*44,42*	*45,15*	*45,65*	*45,61*	*45,73*	*45,86*
	±0,05	±0,12	±0,08	±0,05	±0,06	±0,07	±0,06	±0,05

Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16	17
L	41,583	41,585	41,585	41,587	41,587	41,587	41,587	41,587	41,592
ϑ_1	5,0	8,8	9,0	12,9	13,1	17,7	18,0	17,9	22,8
	5,0	9,0	9,0	13,1	13,3	17,9	18,0	18,1	23,5
ϑ_2	4,9	8,8	9,0	13,0	13,2	17,7	18,0	18,0	22,8
	4,9	9,0	9,0	13,2	13,4	18,0	18,1	18,1	23,6
ϑ_m	*4,95*	*8,95*	*9,00*	*13,05*	*13,28*	*17,83*	*18,01*	*18,03*	*23,27*
p	46,33	47,51	47,30	47,99	48,24	49,21	49,36	49,40	50,68
	46,56	47,33	47,29	48,74	48,48	49,47	49,37	49,58	50,04
	46,39	47,60	47,56	48,87	48,57	49,45	49,38	49,24	50,28
	46,32	47,25	47,09	48,22	48,39	49,25	49,34	49,29	50,01
	46,38	47,68	47,35	49,24	48,58	49,50	49,34	49,40	50,47
	46,63	47,50	47,73	48,15	48,33	49,32	49,37	49,44	50,50
	46,59	47,97	47,28	48,44	48,62	49,36	49,62	49,56	50,09
	45,94	47,17	47,26	48,09	48,57	49,40	49,49	49,41	50,40
	46,31	47,29	47,50	48,55	48,00	49,59	49,27	49,42	50,45
	46,16	47,28	47,28	48,27	48,07	49,52	49,34	49,53	50,27
	46,22	47,55	47,11	48,34	48,85	49,49	49,58	49,41	50,24
	46,40	47,58	47,62	48,49	48,26	49,28	49,40	49,37	50,39
p_m	*46,35*	*47,48*	*47,37*	*48,47*	*48,42*	*49,41*	*49,41*	*49,42*	*50,31*
	±0,06	±0,07	±0,06	±0,10	±0,07	±0,03	±0,03	±0,03	±0,06

Bei Wasser mögen ähnliche Erscheinungen, nur in weit geringerem Grade, aufgetreten sein, welchen wohl, ganz besonders bei grösseren Temperaturdifferenzen zwischen dem Wasserbehälter und der umgebenden Luft, die grössere Un-

sicherheit der Einzelbeobachtungen zur Last gelegt werden muss.

Zu den Versuchen in der Nähe von 0° möchte ich noch einige Erläuterungen geben. Die Beobachtungsreihen folgten sich mit absteigenden Temperaturen, nämlich + 5, + 3, + 1,05, —0,78°. Um das Wasser in dem die Versuchsröhren umgebenden Glastroge ohne Gefahr auf 0° abkühlen zu können, hatte ich demselben eine geringe Menge Salzwasser zugesetzt. Aus Vergleichung meiner Zahlen mit Ergebnissen der Herren Prof. Röntgen und Dr. Schneider, auf welche ich später noch zurückkomme, drängte sich die Vermuthung auf, der aus meinen Versuchen für 0° interpolirte Werth sei um mehr als $^1/_2$ Proc. zu gross gefunden worden, sodass das Wasser in den Röhren bei Versuch Nr. 1 in Wirklichkeit 0° hatte, während ich —0,78° an den Thermometern ablas. Die Unterkühlung des Wassers war jedenfalls nicht über allen Zweifel erhaben; auch ist es bekanntlich sehr schwierig, ohne häufiges Umrühren eine grössere Wassermenge in einem auf höherer Temperatur befindlichen Aussenraume durchwegs auf constanter Temperatur zwischen 0 und 4° zu halten, weil wegen der Anomalie das wärmere Wasser zu Boden sinkt, das kältere sich oben lagert. Und bei meinen Versuchen lagen die Röhren gerade auf dem Boden des Wassertroges. Ich wiederholte also die Versuche bei 0°, und zwar diesmal mit Messingröhren. Zuerst wurde Eis über und rings um die Röhren in das Wasser des Troges eingetaucht, sodass jenes möglichst bis auf den Boden des Troges reichte. In einer vorläufigen Reihe von acht Beobachtungen fand ich dann für 0°: $p = 44{,}70$ (statt 44,82) als Resultat, mit dem ziemlich bedeutenden mittleren Fehler $\pm 0{,}13$; später, als das Eis nicht mehr ganz zum Boden reichte, jedoch immerhin noch bis zu den Versuchsröhren, fand ich wieder fast genau den früheren interpolirten Werth, $p = 44{,}81 \pm 0{,}08$ (Versuch Nr. 3). Schliesslich wurde eine über 2 cm dicke Eisplatte von der Breite und Länge des Glastroges hergestellt und unter die mit Bleigewichten beschwerten Röhren gebracht; hierauf füllte man den ganzen neben und über den Röhren befindlichen Raum des Troges noch mit Eis aus und goss

Wasser von nahezu 0° hinzu, bis die Röhren genügend von Wasser bedeckt waren. Bei diesen Versuchen wurde ein einziges empfindliches Thermometer in die Mitte des Troges, zwischen die beiden Röhren gestellt, sodass das Gefäss des Thermometers genau in der Höhe der Röhren und rings von Eis umgeben war. Die auf diese Weise ausgeführte Beobachtungsreihe (Nr. 2) ergab $p = 44{,}73 \pm 0{,}12$. Endlich konnte ich noch eine weitere Reihe im gleichen Zustande des Troges und mit absolut auf 0,06° bleibendem Thermometer beginnen. Während derselben trat aber ein Thaubeschlag auf dem Troge ein, welcher die Streifen immer undeutlicher werden liess, und welcher das Einstellen schliesslich völlig verhinderte. Von dieser Reihe sind höchstens acht Beobachtungen brauchbar, welche das Resultat $p = 44{,}59 \pm 0{,}14$ ergaben. Möglicherweise würde der Werth von p weiter heruntergedrückt, wenn sich die Temperatur des in den Versuchsröhren befindlichen Wassers mit grösserer Sicherheit feststellen liesse. — Alle bei dieser Discussion mitgetheilten Werthe von p wurden aus den Versuchen mit den Messingröhren von etwas grösserer Länge auf die frühere Länge der Glasröhren, und von der etwas über 0° befindlichen Temperatur auf 0° reducirt, damit sie sich untereinander besser vergleichen lassen.

Die obenstehende Tabelle habe ich nach aufsteigenden Mitteltemperaturen geordnet, damit die Abhängigkeit der Aenderungen von der Temperatur sich leicht erkennen lässt. Ich will ausserdem noch die Aenderung des Brechungsexponenten für eine Atmosphäre Druckänderung bei meinen verschiedenen Beobachtungstemperaturen berechnen.

Ist L die Länge der mit Wasser gefüllten Versuchsröhre, und lässt man m Interferenzstreifen von homogenem Lichte mit der Wellenlänge λ in Luft, λ' in Wasser am Fadenkreuze des Beobachtungsfernrohres vorbeiwandern, so ergibt sich, wenn man noch mit n und n_1 die resp. Brechungsexponenten vor und nach der Druckänderung bezeichnet:

$$(8) \qquad \frac{L}{m\lambda'} = \frac{n}{n_1 - n},$$

oder weil: $\lambda = n\lambda'$ ist, so wird:

(9) $$n_1 - n = \frac{m\lambda}{L}.$$

Daraus erhält man die Aenderung des Brechungsexponenten für 1 Atmosphäre Druckänderung, wenn man für m die dieser Druckänderung entsprechende Streifenverschiebung und für L die jeweilen dem Versuche entsprechende mittlere Länge einer Versuchsröhre einsetzt. Sei m_1 die Streifenverschiebung für die Druckänderung von 1 Atmosphäre, so wird demnach:

$$n_1 - n = \frac{m_1\lambda}{L} = \frac{76\,m\lambda}{pL},$$

die Aenderung des Brechungsexponenten bei 1 Atmosphäre Druckänderung. Zur Berechnung derselben führe ich in diese Formel folgende Zahlenwerthe ein:

$m = 7$ Interferenzstreifen;

$\lambda = 58{,}95 \,.\, 10^{-6}$ cm für die Wellenlänge des Natronlichtes, nach Hrn. van der Willigen[1]);

$L = 41{,}587$ cm als mittlere Länge einer Glasröhre bei den Versuchen von 18°, mit dem Comparator auf's sorgfältigste gemessen und auf ein vom Normalaichungsamt in Berlin mit einer Fehlertabelle versehenes Normalmeter reducirt; ferner

$L = 41{,}588$ cm als mittlere Länge einer Glasröhre bei 16,1°, nach der neuen Kittung, also für die übrigen Versuche mit Hülfe des mittleren bekannten Ausdehnungscoëfficienten des Glases auf die jeweilige Versuchstemperatur reducirt; endlich

$L = 42{,}072$ cm als mittlere Länge einer Messingröhre bei 11,4°, wie sie bei den letzten Versuchen nahe an 0° Verwendung fanden;

$p =$ den aus den einzelnen Beobachtungsreihen berechneten, auf 45° Breite und Meereshöhe reducirten Mittelwerthen.

In der folgenden Tabelle sind für die mittleren Versuchstemperaturen ϑ die entsprechenden mittleren Druckänderungen p, wie sie sich für sieben Interferenzstreifen direct

1) van der Willigen, Mém. d'Opt. phys. 2. Harlem 1868.

aus den Beobachtungsreihen (für Giessen) ergeben haben, sowie die daraus berechneten Aenderungen der Brechungsexponenten $n_1 - n$ für 1 Atmosphäre Druckänderung (in 45° Breite und Meereshöhe) enthalten. Die mit Messingröhren gefundenen Werthe von p sind auf die Länge der Glasröhren reducirt.

Tabelle III.

ϑ	p	$(n_1 - n).10^6$	$\left(\frac{n_1 - n}{n - 1}\right) \cdot 10^6$	$\mu . 10^6$
−0,78	44,58	16,91	—	—
interpol.(0,00	44,82	16,82	50,40)	—
+0,06	44,75	16,85	50,49	51,2
0,42	44,93	16,78	50,28	—
1,05	45,15	16,69	50,01	—
2,62	45,65	16,51	49,47	—
2,67	45,61	16,53	49,53	—
2,92	45,73	16,48	49,38	—
3,10	45,86	16,44	49,26	—
4,95	46,35	16,26	48,73	—
8,95	47,48	15,87	47,58	—
9,00	47,37	15,91	47,70	48,1
13,05	48,47	15,55	46,64	—
13,28	48,42	15,56	46,67	—
17,83	49,41	15,25	45,79	—
18,01	49,41	15,25	45,79	46,2
18,03	49,42	15,25	45,79	—
23,27	50,31	14,98	45,03	—

Der Werth für 0° ist aus den Werthen für −0,78 und +1,05° interpolirt. Die Aenderungen der Brechungsexponenten bei den verschiedenen Temperaturen habe ich in ein Coordinatennetz eingetragen, diese als Abscissen, jene als Ordinaten (Fig. 10). Die Curve fällt bei 0° ziemlich steil ab, bildet aber bei steigenden Temperaturen immer kleinere Winkel mit der Abscissenaxe. Es müssen also allfällige Fehler in der Temperaturbestimmung ganz besonders bei 0° einen wesentlichen Einfluss auf die gefundenen Werthe von $n_1 - n$ haben, während bei den höheren Temperaturen ein solcher Einfluss sich weniger geltend macht. Ferner ist zu bemerken, dass die Curve bei 0° besonders dann nahezu in eine Gerade übergehen würde, wenn der unter 0° beobachtete Werth richtig wäre. Combinirt man diese beiden Umstände mit den früher (p. 111) von mir erhobenen Bedenken, so

erkennt man leicht, dass in der That die für p bei 0^0 gefundenen Werthe etwas zu gross, also die für $n_1 - n$ berechneten etwas zu klein sein könnten.

Die Experimentaluntersuchungen, welche sich auf die Aenderungen der Brechungsexponenten beziehen, wurden meistens zu dem Zwecke angestellt, um über die Constanz des sogenannten specifischen Brechungsvermögens oder einer ähnlichen Beziehung ein Urtheil zu fällen. Die Herren Gladstone und Dale[1]) haben die Aenderung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten mit der Temperatur untersucht und den Quotienten $(n-1)/d$ annähernd constant gefunden, wenn sie mit d die Dichte der Flüssigkeiten bezeichneten. Aus ähnlichen, fast gleichzeitigen Versuchen von Hrn. Landolt[2]) geht die Constanz dieses Quotienten mit noch grösserer Annäherung hervor, während später Hr. Rühlmann[3]) und Hr. Wüllner[4]) bei ihren eigenen Versuchen die Quotienten $(n-1)/d$ nicht genau constant fanden. Hr. Jamin[5]) fand andererseits aus den früher erwähnten Versuchen mit Druckänderungen $(n^2-1)/d$ constant. Hr. Mascart[6]) bestritt die Constanz beider Quotienten, und Hr. Quincke[7]) entschied sich für $(n-1)/d$. Endlich haben die Herren L. Lorenz[8]) und H. A. Lorentz[9]) unabhängig voneinander und auf verschiedenen Wegen eine neue Refractionsconstante gefunden, nämlich $(n^2-1)/(n^2+2) \,.\, 1/d$, und es ergab sich wirklich aus Versuchen der Herren Lorenz[8]) und Prytz[10]) die Richtigkeit dieser Beziehung, wenn sie die Werthe der Brechungsexponenten für Flüssigkeiten und für ihre Dämpfe bestimmten.

Meines Wissens hat nur Hr. Wüllner die Dichtigkeit

1) Gladstone u. Dale, Phil. Trans. **153.** p. 317. 1863.
2) Landolt, Pogg. Ann. **123.** p. 595. 1864.
3) Rühlmann, Pogg. Ann. **132.** p. 1. 1867.
4) Wüllner, Pogg. Ann. **133.** p. 1. 1868.
5) Jamin, Ann. de chim. et de phys. **52.** p. 163. 1858.
6) Mascart, Pogg. Ann. **153.** p. 154. 1874.
7) Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 401. 1883.
8) L. Lorenz, Wied. Ann. **11.** p. 70. 1880.
9) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9.** p. 641. 1880.
10) Prytz, Wied. Ann. **11.** p. 104. 1880.

der von ihm untersuchten Flüssigkeiten selbst bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; gleicherweise hat auch Hr. Quincke die Compressibilität seiner Flüssigkeiten selbst untersucht. Zweifellos sollen nur solche Werthe der Brechungsexponenten und der Dichten miteinander combinirt werden, welche genau an denselben Substanzen beobachtet worden sind. Weil nun im hiesigen physikalischen Institute die Compressibilität des nämlichen destillirten Wassers von Hrn. Prof. Röntgen und Hrn. Dr. Schneider bei 0, 9 und 18⁰ bestimmt worden ist, so lassen sich ihre Ergebnisse und die meinigen ohne weiteres vergleichen, und lässt sich demnach ein Schluss auf jene Refractionsconstanten ziehen.

Für die Dichte des Wassers bei verschiedenem Drucke besteht die Relation:

$$\frac{d_1}{d} = 1 + \mu \frac{p}{76}, \tag{10}$$

wenn μ den cubischen Compressibilitätscoëfficienten, p den Ueberdruck in Centimetern Quecksilber bezeichnet. Bestimmen wir nun d_1/d aus der Annahme der Constanz des specifischen Brechungsvermögens, also:

$$\frac{d_1}{d} = \frac{n_1 - 1}{n - 1} = 1 + \frac{n_1 - n}{n - 1}, \tag{11}$$

und nehmen wir an, d_1 und n_1 beziehen sich auf 1 Atmosphäre Ueberdruck, also auf $p = 76$, so muss ganz einfach:

$$\mu = \frac{n_1 - n}{n - 1} \tag{12}$$

sein, wenn die Annahme $(n-1)/d =$ const. der Wirklichkeit entsprechen soll.

In der vierten Columne von Tab. III habe ich die Quotienten $(n_1 - n)/(n-1)$ angegeben und in der fünften Columne die von den Herren Prof. Röntgen und Dr. Schneider für den Compressibilitätscoëfficienten μ als vorläufig richtig betrachteten Werthe[1]) eingetragen. Ich setzte dabei für die Brechungsexponenten n die interpolirten Werthe des Hrn. Rühlmann[2]) ein. Die Differenzen zwischen den beiderseits gefundenen Resultaten sind relativ geringe; sie betragen vier

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **33**. p. 644. 1888.

2) Rühlmann, Pogg. Ann. **132**. p. 1. 1867.

Einheiten der als sicher angenommenen letzten Stelle der in der fünften Columne stehenden Zahlen bei 18 und bei 9^0, dagegen sieben Einheiten bei 0^0. Um diese constante Differenz bei den beiden höheren Temperaturen mit dem Landolt'schen Gesetze verträglich zu machen, müssten die Grundlagen der Berechnung der wahren Compressibilität des Wassers aus der wirklich beobachteten scheinbaren Compressibilität des Wassers und des Steinsalzes nicht richtig sein[1]), und ausserdem müssten von mir die Temperaturen nahe an 0^0 um etwa ${}^7/_{10}{}^0$ falsch bestimmt worden sein, wie ich schon früher (p. 111) erwähnte. Jedenfalls darf man aber aus diesen Versuchen auf eine ganz bedeutende Annäherung des Landolt'schen Gesetzes $(n-1)/d =$ const. an die Wirklichkeit schliessen, während sich umgekehrt die Beziehungen $(n^2-1)/d =$ const. und $(n^2-1)/(n^2+2) \,.\, 1/d =$ const. gar nicht bestätigen. Erstere würde für den Compressibilitätscoëfficienten μ des Wassers bei 18^0 den Werth 0,000 052 3, letztere dagegen 0,000 041 5 liefern, Werthe, welche mit der Wirklichkeit unmöglich übereinstimmen können.

Bekanntlich ist von Hrn. Landolt auf Grundlage der Beziehung $(n-1)/d =$ const. ein Mischungsgesetz aufgestellt worden. Es ist mir nun gelungen, diesem Mischungsgesetze für Substanzen, welche bei der Mischung keine Contraction zeigen, eine theoretische Grundlage zu geben, wie die folgenden Auseinandersetzungen zeigen mögen.[2])

Man denke sich in eine verticale Röhre von constantem Querschnitte verschiedene mischbare Flüssigkeiten mit so grosser Vorsicht eingegossen, dass sie sich nicht mischen, sondern sich übereinander lagern, ihren Dichten entsprechend.

P_i seien die Gewichte,

V_i die Volumina,

h_i die entsprechenden Höhen der Flüssigkeitssäulen in jener Röhre, ferner

d_i die Dichten,

---

1) Vgl. Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **33.** p. 644. 1888.

2) Vgl. Christiansen, Wied. Ann. **23.** p. 305. 1884, worauf ich erst nach Veröffentlichung meiner Dissertation aufmerksam gemacht wurde.

n_i die Brechungsexponenten derselben gegen den luftleeren Raum, und

v_i die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in denselben; die nämlichen Buchstaben ohne Index sollen dagegen die analoge Bedeutung für die Gesammtheit aller Flüssigkeiten haben. Wenn man sich nun einen Lichtstrahl in der Richtung der Röhrenaxe alle Flüssigkeiten durchsetzend vorstellt, so hat derselbe in der ersten Flüssigkeit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v_1, in der zweiten v_2 u. s. f.; die Wege, die er zu durchlaufen hat, sind h_1, h_2, ..., folglich ist die für den ganzen Weg nöthige Zeit:

$$T = \Sigma \left(\frac{h_i}{v_i}\right) = \frac{\Sigma (h_i)}{v}. \tag{13}$$

v bedeutet dabei die (hypothetische) gleichförmige Geschwindigkeit, mit welcher der Strahl die ganze Höhe aller Flüssigkeiten zusammen in der gleichen Zeit T durchsetzen könnte. Lässt man nun die ganzen Flüssigkeiten sich vollkommen mischen, unter der Voraussetzung, dass dabei keinerlei Volumenänderung eintritt, so muss jener Lichtstrahl doch genau so viele Molecüle jeder einzelnen Flüssigkeit durchlaufen, wie zuvor. Es wird somit der genau gleiche Theil h_1 des Gesammtweges in der ersten Flüssigkeit, h_2 in der zweiten u. s. f. vom Strahle durchsetzt, wenn auch diese Wege h_i aus noch so viel einzelnen kleinen Wegen zu summiren sind. Die obige Summationsgleichung bleibt folglich ohne weiteres bestehen; wir können ihre beiden Seiten mit dem Röhrenquerschnitte multipliciren und erhalten so die Volumina in derselben, nämlich:

$$\Sigma \left(\frac{V_i}{v_i}\right) = \frac{\Sigma (V_i)}{v},$$

oder, wenn wir die Gewichte und die Dichten einführen:

$$\Sigma \left(\frac{P_i}{d_i v_i}\right) = \frac{1}{v} \Sigma \left(\frac{P_i}{d_i}\right).$$

Lassen wir noch statt der Lichtgeschwindigkeiten die Brechungsexponenten der betreffenden Flüssigkeiten in die Gleichung eintreten, so erhalten wir:

$$\Sigma\left(\frac{P_i n_i}{d_i}\right) = n\Sigma\left(\frac{P_i}{d_i}\right) = \frac{n}{d}\Sigma(P_i),$$

wenn wir die Dichte der Mischung mit d bezeichnen. Die ganze Entwickelung ist natürlich nur dann gültig, wenn bei dem Vermischen der Flüssigkeiten keine Contraction eintritt. Weil mit P das Gewicht der gesammten Mischung bezeichnet worden ist, so ergibt sich ohne weiteres:

$$(14) \qquad P\frac{n}{d} = P_1\frac{n_1}{d_1} + P_2\frac{n_2}{d_2} + \cdots.$$

Daraus folgt nun auch das Mischungsgesetz, welches auf Grundlage des Quotienten $(n-1)/d$ aufgebaut wurde. Subtrahirt man nämlich auf beiden Seiten $V = P/d$, nachdem man zuerst auf der rechten Seite P/d in die einzelnen Summanden P_i/d_i zerlegt hat, so erhält man:

$$P\frac{n-1}{d} = P_1\frac{n_1-1}{d_1} + P_2\frac{n_2-1}{d_2} + \cdots.$$

Die Gültigkeit dieses Mischungsgesetzes beruht sonach nicht auf der Annahme der Constanz des Quotienten $(n-1)/d$.

Es ist gewiss merkwürdig, dass sich dieses Mischungsgesetz mit Leichtigkeit ableiten lässt, während eine theoretische Ableitung der Beziehung $(n-1)/d = \text{const.}$ schon oft vergeblich versucht worden ist. Ich glaube aber, eine ganz ähnlich gebaute Gleichung mit dem eben abgeleiteten Mischungsgesetze in Einklang bringen zu können, und will deshalb meine Anschauungen in Folgendem näher erläutern.[1])

Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen über atomistische Zusammensetzung besteht jeder Körper aus einer gewissen Anzahl von sogenannten körperlichen Molecülen, welche in bestimmten, von Aether erfüllten Zwischenräumen voneinander gelagert sind. Den Aether denkt man sich um diese körperlichen Molecüle in Schichten gelagert, und zwar in um so dichteren Schichten, je kleiner die Durchmesser der letzteren sind. Weil man nun die Entfernungen der körperlichen Molecüle im Verhältniss zu ihrer Grösse als relativ bedeutend annimmt, so wird der grösste Theil des in

1) Vgl. C. E. de Klercker, Beibl. 7. p. 890. 1883. Die betreffende Originalarbeit war mir leider noch nicht zugänglich.

ihren Zwischenräumen befindlichen Aethers annähernd gleiche Dichte besitzen; nur die körperlichen Molecüle werden gewissermassen von verdichteten Aetherhüllen umgeben sein. — Man muss ausserdem annehmen, dass alle Körper für den Aether durchlässig sind, sodass die Aethermolecüle mit einer gewissen Leichtigkeit zwischen den körperlichen Molecülen durchtreten können. Daraus schliesse ich nun, ein auf kleineres Volumen zusammengedrückter Körper habe einen Theil des vorher (im nicht zusammengedrückten Zustande) in ihm befindlichen Aethers ausgestossen. Offenbar wird bei diesem Vorgange nicht der direct um die körperlichen Molecüle gelagerte, verdichtete, sondern in erster Linie nur der den grössten Theil des betreffenden Raumes erfüllende, weniger dichte Aether ausgetrieben werden. Den nicht zusammengedrückten Körper kann man demzufolge als eine Mischung des zusammengedrückten Körpers mit dem bei der Zusammendrückung entwichenen Aether auffassen und das oben abgeleitete Mischungsgesetz auf denselben anwenden.

Um die Vorgänge klarer und anschaulicher darstellen zu können, denke ich mir einen isotropen Körper, speciell eine Flüssigkeit, der betreffenden Druckänderung unterworfen. Ganz entsprechend den früher gemachten vereinfachenden Annahmen, sei diese Flüssigkeit in eine Röhre von constantem Querschnitte eingegossen; die Röhre soll bei den vorzunehmenden Druckänderungen keiner Querschnittsänderung unterworfen sein. Das Volumen der Flüssigkeit sei V, die Höhe der Säule h. Die Flüssigkeit soll durch äusseren Druck auf das kleinere Volumen V_1 zusammengedrückt und also die Höhe der Säule dadurch proportional auf h_1 verringert werden. Denkt man sich nun den Raum der Volumenverminderung, also $V - V_1$, mit Aether von der Dichte und dem Brechungsexponenten des zum grössten Theil den Raum der Flüssigkeit erfüllenden, weniger dichten Aethers angefüllt, so kann man die Ausdehnung als eine Mischung der zusammengedrückten Flüssigkeit mit einem Volumen $V - V_1$ des betrachteten Aethers auffassen und direct von dem Mischungsgesetze Gebrauch machen.

Führt man statt der Volumina die gleichbedeutenden

Quotienten P/d für die nicht zusammengedrückte, $(P-p)/d_1$ für die zusammengedrückte Flüssigkeit ein, wobei p das Gewicht des bei der Mischung eingetretenen Aethers bezeichnen mag, und bezeichnet man mit n, resp. n_1 die diesen beiden Zuständen entsprechenden Brechungsexponenten der Flüssigkeit, mit ν dagegen den Brechungsexponenten des in der Flüssigkeit befindlichen Aethers geringster Dichte, so hat man unter Anwendung des zuletzt abgeleiteten Mischungsgesetzes 14) folgende Gleichung:

$$\frac{P}{d}\,n = \frac{P-p}{d_1}\,n_1 + \left(\frac{P}{d} - \frac{P-p}{d_1}\right)\nu\,.$$ [1)]

Das Gewicht p erscheint nur in der Differenz $P-p$. Vernachlässigt man diese im Vergleich zu P ausserordentlich kleine Grösse, und dividirt man durch die Gewichte P, so erhält man nach leichter Umformung die Beziehung:

$$\frac{n-\nu}{d} = \frac{n_1-\nu}{d_1} = \text{const.} \tag{15}$$

Wäre der Brechungsexponent ν des Aethers, welchen ich mit dem zusammengedrückten Körper gemischt gedacht habe, genau gleich demjenigen des Weltäthers, also genau gleich der Einheit, so wäre die einfachere Beziehung $(n-1)/d = \text{const.}$ erfüllt. Nach meiner Vermuthung ist der Brechungsexponent ν des zwischen den körperlichen Molecülen gelagerten Aethers jederzeit grösser als Eins, also grösser als der Brechungsexponent des freien Weltäthers. Würde sich aber dennoch aus genauen Experimentaluntersuchungen der Werth von ν vermittelst der Gleichung (15) kleiner als Eins ergeben, so würde das einfach heissen, der Körper treibe bei der Volumenverminderung, welcher er unterworfen wird, einen geringeren Theil seines Aethers aus, als ich meinen einfachen Betrachtungen zu Grunde legte.

Phys. Inst. d. Univ. Giessen, 16. Febr. 1888.

---

1) Die Brechungsexponenten n und n_1 würden sich gleicherweise mit Hülfe des Mischungsgesetzes durch Summation, bezw. Integration ableiten lassen, wenn die Volumina und Brechungsexponenten aller den Körper erfüllenden körperlichen und Aethermolecüle bekannt wären.

VII. *Wechselströme und Electrolyte; von Samuel Sheldon.*

§ 1. Einleitung.

Zwei wesentlich verschiedene Methoden zur Bestimmung des electrischen Widerstandes von Flüssigkeiten sind in Gebrauch; die eine besteht in der Anwendung von constanten Strömen, die andere von Wechselströmen; die erstere theilt sich in zwei Classen, deren Unterscheidung beruht auf der Abwesenheit einer Polarisation der Electroden oder auf der Annahme, dass diese während der Beobachtungen constant bleibt; die zweite setzt eine in den Resultaten unmerkliche Polarisation voraus. Diese letztere Methode wurde von Prof. F. Kohlrausch eingeführt und ist als die bequemste seitdem die gebräuchlichste geworden.

Die Genauigkeit der so gelieferten Resultate wird aber noch immer von manchen Physikern mit Misstrauen betrachtet. Besonders ist dieses der Fall mit denjenigen, welche die Methode constanten Stromes mit electrometrischer Messung vorziehen.[1]

Kohlrausch stellte eine gründliche Erörterung[2] an über die Umstände, welche die Genauigkeit der Methode beeinflussen könnten, und controlirte seine Resultate durch experimentelle Versuche. Später verglich Tollinger[3] die Resultate von Messungen mit Wechsel- und constanten Strömen und fand, mit Rücksicht auf die Beobachtungsfehler, identische Werthe. Er brauchte Lösungen von verhältnissmässig grosser Concentration. (Verdünnteste war LiCl vom Moleculargehalt 0,5 ca.). Ostwald machte eine ähnliche Versuchsreihe[4] mit demselben Resultate meistens an organi-

---

1) Bouty u. Foussereau, Journ. d. Phys. (2) **4.** p. 419. 1885.

2) Kohlrausch, Götting. Nachr. 1869. p. 1; 1872. p. 459; Pogg. Ann. **148.** p. 149. 1873; Wied. Ann. **6.** p. 5. 1879; **26.** p. 168. 1885; K. u. Nippoldt, Pogg. Ann. **138.** p. 296. 1869; K. u. Grotrian, Pogg. Ann. **154.** p. 10. 1875.

3) Tollinger, Wied. Ann. **1.** p. 510. 1877.

4) Ostwald, Journ. für prakt. Chemie **31.** p. 219. 1885.

schen Säuren, weil er vorher viele Messungen von organischen Lösungen mit Wechselströmen angestellt hatte.

Von den genannten Beobachtern ist die Methode der Wechselströme, wenn sie richtig gebraucht wurde, stets einwurfsfrei gefunden worden.

Die Herren Bouty und Foussereau machten ebenfalls eine Vergleichung[1]) der beiden Methoden, von dieser Arbeit wollen wir nachher sprechen, § 10.

An concentrirteren Lösungen die Methode noch einmal zu prüfen, würde überflüssig sein. Da bei verdünnten Lösungen einige Umstände sich ändern, und hier noch nicht so zahlreiche Prüfungen vorliegen, so wurde die vorliegende Arbeit auf Veranlassung des Hrn. Prof. F. Kohlrausch unternommen.

Um den Resultaten eine übersichtliche Gestalt zu geben, beschränkte ich mich nicht auf die blosse Kritik, sondern untersuchte Lösungen von KCl, NaCl, $\frac{1}{2}K_2SO_4$ und $\frac{1}{2}MgSO_4$, und zwar von jeder neun verschiedene Concentrationen von $m = 1$ bis $m = 0{,}0006$, und das Resultat ergab, dass in jedem Falle das Leitungsvermögen mit Wechselströmen bestimmt merklich identisch mit dem mittelst constanter Ströme bestimmten war.

Differentialelectrometer. Bevor ich eine Beschreibung der angewandten Methode gebe, möchte ich einige Versuche erwähnen, den Widerstand der Lösungen mit constanten Strömen electrometrisch mittelst einer Differenzmethode zu messen (s. Fig. 1). Ein constanter Strom wurde durch einen Rheostaten und die zu untersuchende Lösung geschickt. Die letztere befand sich in einem Gefäss, § 3, welches ausser den Hauptelectroden zwei secundäre enthielt, mittelst deren die Potentialdifferenz zwischen zwei festen Punkten der Lösung

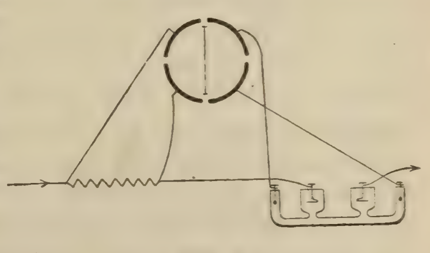


Fig. 1.

1) Bouty u. Foussereau l. c. p. 419 ff. 1885.

gemessen werden konnte. Verbindungen wurden zwischen den zwei Enden des Drahtwiderstandes und zwei auf derselben Seite der Nadel eines Quadrantelectrometers liegenden Quadranten hergestellt. Die zwei secundären Electroden wurden dann mit den zwei übrigen Quadranten verbunden in der Weise, wie es in Fig. 1 angegeben ist.

Wenn der Drahtwiderstand gleich dem der Lösung war, sollte die Nadel in Ruhe bleiben. Praktisch war dieses Resultat nicht zu erreichen. Der Grund liegt in der Unmöglichkeit, die Nadel so einzustellen, dass sie in Beziehung auf die zwei Paar Quadranten genügend symmetrisch ist. Mit dem gebrauchten Electrometer (von Edelmann in München) würde die kleinste Veränderung des Niveaus die ganze Symmetrie verderben. Dies ist zu erwarten, wenn die Höhe des Torsionskopfes über der Nadel (350 mm etwa) berücksichtigt wird. Wenn die beiden Widerstände bei mangelhafter Symmetrie nur einen kleinen Unterschied gezeigt hätten, dann hätte man dies durch Commutiren eliminiren können. Aber mit allen versuchten Anordnungen erreichten die Differenzen zu grosse Werthe.

§ 2. Methode.

Die Methode (s. Fig. 2), welche bei allen im Folgenden angeführten electrometrischen Beobachtungen gebraucht wurde, war ähnlich der von Reinold[1]) empfohlenen. Ein constanter Strom wurde hintereinander durch einen Neusilberrheostaten und die zu untersuchende Flüssigkeit geschickt. Die letztere wurde in dasselbe Gefäss wie bei der Differentialmethode eingefüllt. Eine der secundären Electroden der Flüssigkeit wurde mit der Erde verbunden, und die andere mit dem einen Quadrantenpaar des Electrometers. Das andere Paar Quadranten sowohl, wie das Gehäuse des Electrometers wurden zur Erde abgeleitet. Die Nadel ist mittelst einer Säule auf ein hohes Potential geladen und bekommt wegen des Potentialunterschiedes einen Ausschlag. Schaltet man nun anstatt der Lösung einen Drahtwiderstand ein,

1) Reinold, Chem. News **53.** p. 153. 1886.

so kann man durch Abgleichen desselben den Ausschlag auf dieselbe Grösse bringen. Der Drahtwiderstand wird dann, die Constanz der Säule vorausgesetzt, dem Lösungswiderstand gleich sein. Durch schnelles und wiederholtes Commutiren wurde eine etwaige Ungleichheit der Electroden sowie eine kleinere Inconstanz der Säulen eliminirt.

§ 3. **Apparate.**

Das Electrometer war ein Edelmann'sches mit Schwefelsäuredämpfung. Die Nadel hat eine Schwingungsdauer von 13 Secunden, sodass sie, während der schnellen Umschaltung zwischen Draht- und Flüssigkeitswiderstand, keine merkliche Geschwindigkeit gegen die Ruhelage bekam. Die Empfindlichkeit für 1 Volt betrug, bei einem Abstande von 3000 Scalentheilen; 190 Scalentheile. Die Nadel wurde mit einer Beetz'schen Trockensäule von 144 Elementen geladen.

Eine Weber'sche Wippe von Hartgummi diente zur Vertauschung der beiden Widerstände.

Der Siemens-Halske'sche Rheostat, von 0,1 bis 4000 Q.-E., war früher mehrmals calibrirt, und seine Normaltemperatur zu 21°, sein Temperaturcoëfficient zu 0,0003 bestimmt werden.

Zwei Widerstandsgefässe wurden benutzt, das eine für Lösungen von $m = 1$ bis $m = 0,01$ und das andere von $m = 0,01$ bis 0,0006. Nr. 1 (Fig. 2) hat eine totale Länge von 200 mm, das Hauptrohr einen Durchmesser von 14 mm, und die zwei grossen Oeffnungen einen Durchmesser von 44 mm. Die letzteren nahmen die primären Electroden bei den electrometrischen Messungen auf, nachher auch die bei der Bestimmung mit

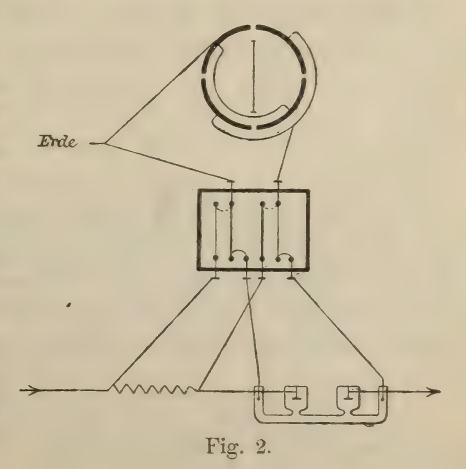


Fig. 2.

Wechselströmen dienenden, platinirten Electroden von je 30 qcm Fläche. Die Endschenkel enthielten die secundären Electroden, welche in Verbindung mit dem Electrometer, resp. der Erde waren.

Der Gebrauch desselben Gefässes für beide Messungen empfahl sich deswegen, weil so Verunreinigungen der Lösungen beim Umgiessen vermieden wurden. Bei grösserer Verdünnung als $m = 0{,}01$ für die Messungen mit Wechselströmen war Nr. 1 aber nicht zu verwenden, weil, wie bekannt, bei den sehr grossen Widerständen mit den Drahtrollen des Rheostaten ein gutes Minimum nicht zu erreichen ist. Deswegen war ein zweites Gefäss nöthig. Dasselbe ist ein gleiches Becherglas, wie es schon F. Kohlrausch benutzte.[1]) Es gelang aber nicht, dieses Gefäss auch für die electrometrischen Messungen brauchbar zu machen, wie später erläutert wird. Folglich wurde Nr. 1 auch für die electrometrischen Messungen der verdünnteren Lösungen benutzt.

Bei dem Gebrauche wurde Gefäss Nr. 1 in ein Wasserbad gestellt und die Temperatur möglichst nahe bei 18^0 gehalten. Mittelst eines Thermometers ($^1/_{10}{}^0$ getheilt), dessen Kugel nahe an dem Gefässe lag, wurde die Temperatur der Lösungen bestimmt.

Die primären Electroden für die Messung mit constanten Strömen bestanden, wie bei Tollinger, aus ebenen Spiralen von Platindraht. Sie wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen, das in einem Hartgummideckel befestigt war. Die secundären Electroden waren von platinirtem Platinblech von je etwa 4 qcm Oberfläche. Sie wurden an Platindrähten befestigt, welche durch zwei Korke gingen, und mit letzteren in die zwei Schenkel des Gefässes eingesetzt.

Die Electroden für die Bestimmungen in beiden Gefässen mit Wechselströmen sowohl, als auch die übrigen Apparate, Brücke, Telephon, Inductor, Thermometer u. s. f. waren dieselben, welche F. Kohlrausch[1]) verwendete, die Electroden hatten je 30 qcm in Nr. 1 und 32 qcm in Nr. 2.

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 179. 1885.

2) F. Kohlrausch, l. c. p. 179. Fig. 1; Wied. Ann. **6.** Taf. I. Fig. 1. 1879; Wied. Electr. u. Magn. **1.** p. 477.

§ 4. Einige Umstände.

Polarisation. Bei den ersten electrometrischen Messungen bemerkte ich, dass wegen der unvermeidlichen mangelhaften Isolirung des Electrometers und Commutators oder wegen einer Diffusion der Gasproducte eine kleine Polarisation der secundären Electroden stattfand. Diese Polarisation war keine gewöhnliche, welche mit dem Stromumwenden ihr Vorzeichen sogleich ändert, sondern eine dauernde, die manchmal wochenlang anhielt. Diese wurde zunächst auf ein Minimum gebracht, indem man den secundären Electroden eine grosse Oberfläche gab und den primären Electroden die oben erwähnte Gestalt. Durch die letztere Veränderung wurde die Stromdichtigkeit an den primären Electroden vergrössert[1]) und die Polarisation im Hauptkreise schnell zu einem Maximum, der Strom also auf einen constanten Werth gebracht. Dies ermöglichte also eine schnelle Einstellung der Nadel. Wie gross die Polarisation an den secundären Electroden war, konnte man leicht messen.

Nachdem die Widerstände verglichen waren, liess man bei Oeffnung des primären Stromes mittelst Verbindung mit der Erde die Nadel in die Ruhelage kommen. Dann wurde die Lösung eingeschaltet; wenn eine Polarisation vorhanden war, so erhielt die Nadel einen Ausschlag. War der Ausschlag in demselben Sinne wie derjenige bei der Messung, dann war der letztere zu gross. Folglich war der Rheostatenwiderstand zu gross und musste um eine Grösse vermindert werden, welche quantitativ ungefähr gleich Widerstand mal Polarisationsausschlag dividirt durch den Ausschlag bei der Messung war.

Das folgende Beispiel zeigt die Methode. Der Strom wurde zwischen den Beobachtungen jedesmal commutirt. W = beobachteter Widerstand; W_{18^0} = Widerstand auf 18^0 reducirt; A = Ausschlag bei der Messung; p = Polarisationsausschlag (+, wenn in entgegengesetztem Sinne wie A); t = Temperatur der Lösung.

1) Tollinger, l. c. p. 511.

NaCl $m = 0,01$.

t	W	A	p	$W + W\frac{p}{A}$	W_{18°
17,87°	6270	226	+1,5	6312	6292
17,77	6340	200	−1,0	6308	6274
17,70	6300	214	+0,8	6324	6279

Depolarisator. Die Methode genügt nicht, wenn man zu grosses p hat. Es wurde aber bei den meisten Beobachtungen dieser Werthe durch ein einfaches Mittel gleich Null gemacht. Hierzu diente ein „Depolarisator", welcher aus zwei Platten von Zink und Kupfer auf einem hölzernen Griffe bestand. Durch Anfassen mit der Hand und kurze Berührung mit den secundären Electroden wurde der Werth von p auf einen sehr kleinen gebracht.

Capillarelectrometer. Da diese Correctionen ihre Ursache in der langsamen Einstellung des Electrometers hatten, so wurden Versuche gemacht, das Capillarelectrometer anzuwenden, z. B. die von Claverie[1]) und von Chervet[2]) vorgeschlagenen Formen. Es gelang mir aber nicht, eine ausreichende Empfindlichkeit mit einer raschen Einstellung zu vereinigen.

Unbrauchbarkeit des Gefässes Nr. 2 für die electrometrischen Messungen. Mehrere unbefriedigende Versuche wurden ferner gemacht, um die electrometrischen Messungen der verdünnteren Lösungen im Gefässe Nr. 2 auszuführen. Die primären Electroden bestanden aus kurzen Enden von Platindraht in engen Glasröhren eingeschmolzen. Die secundären Electroden waren von platinirtem Platinblech und wurden in Glasröhren eingeschlossen, deren untere Enden capillar- und spiralförmig ausgezogen waren. Der Zweck der letzteren war, eine Diffusion der electrolytischen Gasproducte, welche Polarisation verursachen konnten, zu vermindern. Obgleich keine Polarisation sich an den Nebenelectroden gezeigt hatte, war doch ein Unterschied bei verschiedenen Messungen mit derselben Lösung vorhanden,

1) Claverie, Journ. de Phys. (2) 2. p. 420. 1883.
2) Chervet, Compt. rend. 97. p. 669. 1883.

welcher mehr als 25 Proc. betrug. Deswegen war es nöthig, die Messungen der verdünnteren Lösungen mit Wechselströmen im Gefässe Nr. 2 auszuführen und mit constanten Strömen im Gefässe Nr. 1. Es ist mir nicht gelungen, den Grund der vorstehend erwähnten Differenzen zu finden.

Luftdämpfung. Um die Fehler, welche von der Schwefelsäuredämpfung kommen konnten (cf. § 9), zu vermeiden, wurden Versuche gemacht, diese durch Luftdämpfung zu ersetzen. Eine hohle, prismatische Nadel wurde über ein passendes Kupferblech gestülpt, welches in dem Gehäuse des Electrometers befestigt war, und bekam dadurch eine Luftdämpfung. Durch diese Abänderung wurde zwar die Empfindlichkeit und die Genauigkeit der Messungen von kleinen Potentialdifferenzen vergrössert. Es gelang aber nicht, die Dämpfung auf diese Weise hinreichend gross zu machen, sodass die längere Zeit, welche nöthig war, bis die Nadel zur Ruhe kam, eine grosse Zunahme der Polarisation der secundären Electroden verursachte. Deswegen wurde sie nicht verwendet.

§ 5. **Die Lösungen.**

Die Lösungen wurden bereitet durch Verdünnung von Normallösungen mittelst Glaskolben von 380 und 38 ccm, resp. 200 und 200 ccm Inhalt. Verdünnungen grösser als $m = 0{,}01$ wurden wie in der Arbeit von F. Kohlrausch[1]) mittelst zweier Pipetten hergestellt. Wiederholte Messungen der aus den Pipetten ausgeflossenen Mengen von destillirtem Wasser gaben folgende, wie man sieht, sehr constante Resultate:

Pipette *A*	1,8763	1,8775	1,8776	1,8776	Mittel: 1,8773 ccm,
Pipette *B*	1,5026	1,5021	1,5026	—	Mittel: 1,5024 „ .

Das Mischen fand im Gefässe Nr. 2 statt und auf folgende Weise, indem man das Gefäss zuerst mit 365 ccm Wasser versehen hatte.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 175.

Zur vorhergehenden Lösung zugesetzte Menge	Concentration der zugesetzt. Lösung m =	Resultirende Lösung
2 A	0,01	0,000 608
A	0,1	
B	0,1	0,001 009
A	1,0	0,006 024
B	1,0	0,01

Der Widerstand des Wassers wurde zuerst bestimmt; dann nach dem Herstellen einer Lösung eine Messung mit Wechselströmen im Gefässe Nr. 2 ausgeführt. Dann füllte man die Lösung in das Gefäss Nr. 1 und machte eine electrometrische Bestimmung. Nachher wiederholte man die Messung in Nr. 2, um zu sehen, ob die Lösung sich verändert hat.

In der Regel zeigten die zwei Messungen vor und nach dem Umgiessen in Nr. 2 kleine Differenzen.

Es gibt hier drei Fehlerquellen. Erstens durch das Umgiessen können Verunreinigungen in die Lösungen hineinkommen, welche bei sehr verdünnten Lösungen das Leitungsvermögen merklich beeinflussen können, indem sie im allgemeinen das Leitungsvermögen vergrössern werden. Die Uebereinstimmung der in Nr. 2 gefundenen beiden Werthe controlirt dies, und die Mittelnahme lässt den Fehler hinreichend herausfallen. Zweitens bei dem Zurückgiessen in das Gefäss Nr. 2 bleiben in Nr. 1 die benetzenden Tropfen zurück, und dadurch würde die Berechnung des Leitungsvermögens ein zu kleines Resultat geben, weil die Capacität zu gross in die Rechnung gesetzt wird. Endlich wird, wenn man die nächste Lösung macht, das Leitungsvermögen bei der ersten Bestimmung zu gross, weil die Menge Lösungswasser kleiner ist, als sie sein sollte. Diese Fehler sind aber, wenn man sorgfältig arbeitet, sehr klein.

Der Gehalt der Normallösungen wurde mittelst ihres specifischen Gewichtes[1]) bestimmt. Dies war genügend für die Zwecke dieser Arbeit, weil die Frage sich hauptsächlich auf die Vergleichung der Methoden richtet.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 174.

§ 6. Capacitäten.

Fünf Bestimmungen der Widerstandscapacität des Gefässes Nr. I für Wechselströme geben folgende Resultate:

Gebrauchte Lösung	10^7. Hg-Capacität
Gesättigtes Kochsalz	9898
" "	9861
" "	9879
KCl ($m = 1$)	9850
KCl ($m = 0,5$)	9831
Mittel	9864

Die KCl-Lösungen waren die von Prof. F. Kohlrausch benutzten, und deren Richtigkeit wurde mittelst ihres specifischen Gewichtes controlirt.

Bei den constanten Strömen wurde die Potentialdifferenz zwischen zwei festen Punkten der Lösung gemessen, und deswegen war die electrometrische Capacität eine verschiedene von der für Wechselströme. Da der Widerstand der gesättigten Kochsalzlösung, mit constanten Strömen gemessen, nur 30 Q.-E. beträgt, konnte man die obigen Lösungen zur Messung der electrometrischen Capacität nicht verwenden. Folglich wurde diese aus den Beobachtungen von KCl und NaCl ($m = 1$ bis $m = 0,01$) berechnet.. Das so gelieferte Resultat war 0,000 603 5 (vgl. § 8).

Folgende sind die Bestimmungen der Capacität von Gefäss Nr. 2 bei einer Normalfüllung von 365 ccm.

Gebrauchte Lösung		10^9. Hg-Capacität
HCl	$m = 0,01$	8145
$KClO_3$	$m = 0,01$	8159
K_2CO_3	$m = 0,01$	8175
NH_4Cl	$m = 0,01$	8141
KCl	$m = 0,1$	8169
	Mittel	8158

Diese Lösungen waren von Prof. Kohlrausch. Das Leitungsvermögen von jeder derselben wurde im Gefässe Nr. 1 bestimmt.

Verschiedene Bestimmungen der Capacität als Function des Flüssigkeitsvolumens gaben sehr regelmässige Differenzen. Die gebrauchten Capacitäten sind in folgender Tabelle angegeben.

m	ccm Lösung	10^9 Capacität
0 (H_2O)	365,0	8158
0,0006	370,7	8054
0,001	372,2	8025
0,006	374,1	7989
0,01	375,6	7964

Der Unterschied für 10 ccm ist ungefähr 2,4 Proc. des Ganzen.

§ 7. Beispiel der Beobachtungen.

Als Beispiel wird hier ein Satz von Beobachtungen an NaCl angeführt. Die erste Reihe gibt den Moleculargehalt *m*; derselbe bedeutet die in 1 l der Lösung enthaltene Menge des wasserfreien Salzes in Grammen getheilt durch das Aequivalentgewicht. Die zwei nächsten Reihen geben den Widerstand und die Temperatur bei der Messung mit Wechselströmen und die zwei folgenden dieselben Grössen für constante Ströme. Die zwei letzten geben das Leitungsvermögen bei 18° auf Quecksilber bezogen. Die gegebenen Widerstände sind das Mittel aus drei verschiedenen Messungen und in dem Falle von Wechselströmen mittelst drei verschiedener Vergleichswiderstände. Bei grösserer Verdünnung als $m = 0{,}05$ ist das Leitungsvermögen des Wassers ($k \,.\, 10^{10} = 1{,}3$ bis $1{,}8$) schon abgezogen. Zur Reduction auf 18° wurden die von Kohlrausch angegebenen Coëfficienten gebraucht.

NaCl.

m	*W* (wechs.)	*t*	*W* (const.)	*t*	$10^8 \frac{k_{18}}{m}$ wechs.	$10^8 \frac{k_{18}}{m}$ const.
1,0	141,74	18,00°	86,61	18,00°	695,9	696,8
0,5	260,48	18,19	157,4	18,13	754,2	764,4
0,1	1138,3	17,95	696,6	17,95	867,5	867,3
0,05	2191,5	18,14	1346	17,94	897,4	895,4
0,01	10163	18,33	6314	17,78	961,3	960,8
0,01	{82,263 83,815}	{18,26 17,44}	6321	17,57	{960,7 961,5}	963,9
0,00602	{135,72 137,76}	{18,06 17,46}	10368	17,65	{973,4 972,9}	972,0
0,00101	{776,60 771,51}	{17,98 18,23}	57610	18,31	{1011,2 1010,8}	1016,2
0,000608	{1286,9 1292,2}	{17,88 17,64}	97039	17,60	{1010,2 1012,1}	1010,3

§ 8. Resultate.

Die nachstehende Tabelle gibt die Werthe von $10^8 k_{18}/m$ der sämmtlichen Beobachtungen. Bei grösserer Verdünnung als $m = 0{,}01$ sind sie für die runden Zahlen von m interpolirt, auch sind die Schlusscorrectionen[1]) von Kohlrausch angebracht, um die Resultate vergleichbar zu machen. Die Werthe von Kohlrausch sind ebenfalls gegeben. Die Resultate sind die Mittelwerthe aus zwei oder drei Sätzen von Messungen.

KCl.

m	$10^8 k_{18}/m$			Const.-Mittel in Proc.
	Wechsel	Constant	Kohlrausch	
1,0	917	913	918	−0,22
0,5	959	959	958	±0,00
0,1	1047	1046	1047	−0,05
0,05	1078	1080	1083	+0,09
0,01	1147	1147	1147	±0,00
0,01	1147	1147	1147	±0,00
0,006	1160	1160	1162	±0,00
0,001	1218	1218	1193	±0,00
0,0006	1214	1225	1199	+0,45

NaCl.

m	Wechsel	Constant	Kohlrausch	Const.-Mittel in Proc.
1,0	695	698	695	+0,22
0,5	756	762	757	+0,40
0,1	865	865	865	±0,00
0,05	897	896	897	−0,06
0,01	960	958	962	−0,10
0,005	983	985	982	+0,10
0,01	960	961	962	+0,05
0,006	973	972	976	−0,05
0,001	1009	1015	1008	+0,30
0,0006	1011	1010	1014	−0,05

$\frac{1}{2} MgSO_4$.

m	Wechsel	Constant	Kohlrausch	Const.-Mittel in Proc.
1,0	272	271	272	−0,18
0,5	331	330	330	−0,15
0,1	474	472	474	−0,21
0,05	532	530	532	−0,19
0,01	721	718	715	−0,21
0,01	720	718	715	−0,14
0,006	778	777	773	−0,06
0,001	945	945	935	±0,00
0,0006	973	973	967	±0,00

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 184. Die Resultate wurden mit dem Verhältniss des Leitungsvermögens der ursprünglichen Lösung $m = 0{,}01$

$\frac{1}{2}K_2SO_4$.

m	$10^8 k_{18}/m$			Const.-Mittel in Proc.
	Wechsel	Constant	Kohlrausch	
1,0	672	672	672	±0,00
0,5	736	733	732	−0,20
0,1	895	897	897	+0,11
0,05	963	963	959	±0,00
0,01	1101	1099	1098	−0,10
0,005	1142	1142	1143	±0,00
0,01	1100	1100	1098	±0,00
0,006	1129	1129	1130	±0,00
0,001	1200	1199	1207	−0,04
0,0006	1219	1216	1220	−0,12

Die algebraische Summe der Unterschiede der Resultate der zwei Methoden bei den 38 Sätzen von Beobachtungen beträgt nur − 0,51 Proc. Das heisst, das Resultat von jeder Messung mit constanten Strömen ist im Mittel 0,013 Proc. kleiner als jenes mit Wechselströmen. Die Identität der Resultate mit beiden Methoden ist hiernach so vollständig, wie man verlangen kann.

§ 9. Fehlerquellen.

Es soll nun noch gezeigt werden, dass die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen Resultate eine sehr befriedigende ist, wenn man die hier in Betracht kommenden Fehlerquellen überlegt, welche unregelmässige Abweichungen bewirken können.

Die Temperatur der Lösungen, welche im Gefässe Nr. 1 untersucht wurden, wurde, wie erwähnt, mittelst eines Thermometers, dessen Kugel nahe am Gefässe lag, bestimmt. Die Wanddicke des Gefässes betrug 1,8 mm. Nimmt man an, dass zwischen Bad und Flüssigkeit im Rohre eine Temperaturdifferenz von 0,1° vorkommen könnte, so würde der entsprechende Fehler im Leitungsvermögen ca. 0,25 Proc. betragen. Ein Fehler, von einem schlechten Minimum oder

---

zu jenem der durch Pipetten hergestellten multiplicirt. Dieses Verhältniss betrug bei KCl 1,000, NaCl 0,998, $MgSO_4$ 0,998 und K_2SO_4 1,014. Der letztere Werth ist etwas gross, hat ja aber keinen Einfluss auf die Vergleichung der zwei Methoden.

falscher Einstellung an der Brücke herrührend, könnte bis 0,3 Proc. betragen.

Ein weiterer Fehler in den Messungen mit dem Electrometer kann von der Dämpfung durch Schwefelsäure herrühren. Wenn die Nadel bei einem Ausschlag zur Ruhe gekommen ist, wird sie für eine kleine Veränderung der Potentialdifferenz nicht gleich eine entsprechende Veränderung des Ausschlages geben, und zwar wegen der Zähigkeit der Schwefelsäure. Dies könnte bei sehr kleinen Ausschlägen einen Fehler von 1 Proc. verursachen. Die Ausschläge waren aber bei den meisten Beobachtungen so gross, dass der Fehler nicht mehr als 0,2 Proc. betragen könnte.

Endlich könnte ein Fehler in der Messung der Polarisation der secundären Electroden, welche während der Beobachtungen bestand, bis 0,3 Proc. betragen.

Fehler, welche auf die Messungen mit beiden Methoden einen gleichen Einfluss haben, brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden, da es sich nur um Vergleiche handelt.

Im allgemeinen darf man sagen, dass die Resultate auf etwa 1 Proc. genau zu erwarten sind. Dieser Grad der Uebereinstimmung findet sich auch in den Resultaten.

§ 10. Bemerkungen über Hrn. Bouty's und Foussereau's Arbeit.

Hier möchte ich einige Bemerkungen über Hrn. Bouty's und Foussereau's Arbeit[1]) einschieben, über die von ihnen gefundene bedingte Uebereinstimmung der von beiden Methoden gelieferten Resultate.

Sie fanden, dass, wenn man drei Zweige der Wheatstone'schen Brücke mit je 10 000 Ohm Drahtwiderstand versehen hat, eine Wechselstrommessung von einem gleichen Widerstand in dem vierten Zweige einen Fehler von 7 Proc. zeigte. Vergrössert man jeden Widerstand auf 100 000 Ohm, so steigt der Fehler auf 20 Proc.

Dies kann wohl sein und ist zu erwarten, weil so grosse Drahtwiderstände, sie mögen noch so sorgfältig gewickelt

1) Bouty u. Foussereau l. c. p. 419.

sein, doch eine merkliche Selbstinduction besitzen, oder auch eine electrostatische Capacität, welche ein schlechtes Minimum im Telephon verursachen können. Müssen so grosse Widerstände verwendet werden, so empfiehlt es sich mehr, sie (nach Philipps) aus Bleistiftgraphit auf mattem Glas herzustellen.[1]) Ich habe solche Widerstände bis 60 000 Ohm verwendet, und das Minimum war in jedem Falle gut und scharf. Bis die den Graphitwiderständen anhaftende Inconstanz durch andere Anordnungen beseitigt sein wird, ist man freilich für genauere Messungen auf Drahtwiderstände angewiesen. Es ist rathsam, kleinere Stücke zu verwenden. In der Regel bis 2000 sind dieselben gut. Sollte der Ton nicht vollkommen verschwinden, so gibt die Einstellung auf das Minimum immer noch gute Resultate. Man kann dies controliren, wenn man Rheostatenwiderstände verwendet, die ein unvollkommenes Minimum geben.

Weiter ersetzten Bouty und Foussereau die Drahtwiderstände in zwei Zweigen durch „polarisationsfreie Flüssigkeiten", in dem dritten Zweige durch einen Flüssigkeitsrheostaten[2]) und in dem vierten durch die zu untersuchende Lösung. In diesem Falle hatten sie „die Genugthuung, ein absolutes Verschwinden des Tones im Telephon zu erreichen"; was allerdings vor ihnen schon viele Beobachter gefunden haben. Aber auch mit dieser Anordnung bekamen sie bei verdünnten Lösungen mittelmässige Resultate, d. h. nicht so gute, wie mit dem Electrometer. Es wird auch ein nach beiden Methoden erhaltenes Resultat in Zahlen mitgetheilt, nämlich das Verhältniss des Leitungsvermögens von MgCl zu dem von KCl vom Gehalt $^1/_{1000}$. Während die Messungen mit dem Electrometer sich voneinander nur um 0,3 Proc. unterscheiden, zeigen die zwei Messungen mit Wechselströmen einen Unterschied von 3 Proc. Dass solche Differenzen bei einer solchen Anordnung auftreten können, würde auch ohne diese Zahlenangabe niemand be-

1) Cohn, Wied. Ann. 21. p. 657. 1884.

2) Bouty u. Foussereau l. c. p. 424.

zweifeln. Wenn allerdings die Fehler, die besonders durch Temperaturschwankungen auch in dem aus $CuSO_4$-Lösung bestehenden Rheostaten entstehen könnten, vermieden worden sind, so ist es mir unbegreiflich, woher solche Unterschiede stammen.

Um zu sehen, wieviel sich die verschiedenen Messungen mit Wechselströmen voneinander unterscheiden, sei der folgende Satz Beobachtungen mit NaCl angeführt.

NaCl.

m	Vergleichswiderstand	Temp.	Flüssigkeitswiderstand
	300	17,88	1289,1
0,0006	400	17,88	1289,8
	1000	17,88	1289,9
	300	17,99	779,2
0,001	400	17,98	778,8
	1000	17,98	779,1
	300	17,46	138,97
0,006	400	17,46	138,93
	1000	17,46	139,16
	300	17,42	84,67
0,01	400	17,44	84,69
	1000	17,46	84,67

Diese Reihe ist unter den mir vorliegenden von mittlerer Genauigkeit.

Die Schärfe des Minimums in dem Telephon hängt wahrscheinlich nur ab einestheils von der Länge der Drahtwiderstände, und andererseits von der Electrodenfläche. Dieselbe Lösung $m = 0{,}005$, welche im Gefässe Nr. 1 ein schlechtes Minimum gab, lieferte ein sehr scharfes in Nr. 2. In der Regel gaben in meinen Gefässen, d. h. mit den von mir gebrauchten Electroden, Flüssigkeitswiderstände, die kleiner als 30 oder grösser als 75 000 Ohm sind, ein schlechtes Minimum. Doch kann man auch in diesen Fällen Messungen machen, welche nicht um 1 Proc. falsch sind. Diejenigen Umstände, welche den Charakter des Minimums beeinflussen können, sind von Kohlrausch[1]) zu vollständig beschrieben, um sie hier noch einmal zu erwähnen.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 171.

Es scheint mir nicht wohl thunlich, eine Versuchsmethode, welche Anderen nachweislich gute Resultate lieferte, durch eigene ungünstige Resultate zu kritisiren, und ich zweifle nicht, dass die Verfasser, wenn sie ihre Versuche weiter ausgebildet hätten, ebenso gute Resultate erzielt haben würden.

§ 11. Schluss.

Eine Vergleichung der Bequemlichkeit des Manipulirens nach beiden Methoden, ohne Rücksicht auf die Genauigkeit, muss zu dem Schluss führen, dass die mit Wechselströmen sehr vorzuziehen ist. Hat man einige Gefässe, deren Capacitäten bekannt sind, eine Brücke und einen Inductor, so kann man zu jeder Zeit in wenigen Minuten das Leitungsvermögen irgend einer Lösung bestimmen. Nachdem die Verbindungen einmal gemacht sind, kann man in 5 Minuten ebenso viele Messungen machen.

Die Messungen mit constanten Strömen und dem Electrometer sind weniger einfach; bei der Anordnung von Bouty[1]) ist jedenfalls auch die Vorbereitung, besonders die Sorgfalt, die man bei der Reinigung und Füllung der Röhren und Thonzellen nöthig hat, umständlicher.

Man muss der Methode der Wechselströme auch Genauigkeit zugestehen, denn von den vielen, direct verglichenen Versuchen, welche gemacht sind, zeigen keine einen Unterschied, den man nicht zu den gewöhnlichen Beobachtungsfehlern rechnen würde.

In meiner Arbeit habe ich nun auch für verdünnte Lösungen, bei denen die Frage noch nicht direct behandelt war, gezeigt, dass die beiden Methoden, wenn richtig angewandt, identische Resultate geben.

Hier muss ich die Gelegenheit benutzen, um Hrn. Prof. Kohlrausch meinen herzlichen Dank auszusprechen, der mich im ganzen Verlauf meiner Arbeit mit seiner reichen Erfahrung auf diesem Gebiete thatkräftig unterstützte.

Würzburg, Phys. Inst. Februar 1888.

1) Bouty, Ann. de chim. et de phys. (6) 3. p. 443. 1884.

VIII. *Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen; von Max Planck.*

Wie ich in einer kürzlich erschienenen Abhandlung nachgewiesen habe[1]), befinden sich die Hauptsätze der Wärmetheorie nur dann im Einklange mit den beim Gefrieren oder Verdampfen verdünnter Lösungen beobachteten Erscheinungen, wenn die Molecüle der gelösten Stoffe theilweise oder vollständig chemisch verändert gedacht werden, und zwar hat sich gezeigt, dass der von van't Hoff[2]) in seiner Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände für eine verdünnte Lösung eingeführte Zahlencoëfficient i direct als das Maass der chemischen Zersetzung des gelösten Stoffes anzusehen ist, nämlich als das Verhältniss der wirklichen Molecülzahl zu derjenigen Molecülzahl, welche der normalen Beschaffenheit aller Molecüle entsprechen würde. Ist also z. B. i eine ganze Zahl, so hat sich jedes Molecül vollständig in i Molecüle gespalten.

Inzwischen ist von S. Arrhenius[3]) ein Aufsatz über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe erschienen, in welchem der Verfasser ganz denselben Gedanken ausspricht und für eine Reihe von wässerigen Lösungen nach verschiedenen Richtungen durchführt. Wenn nun auch die Grundlage seiner Ausführungen: die durchgreifende Analogie, die er für das Verhalten des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen mit dem des Druckes vollkommener Gase festsetzt, wohl noch nicht den Rang eines vollgültigen Beweises beanspruchen dürfte, so scheint mir doch der Umstand, dass ganz unabhängig von den rein theoretischen Erörterungen die nämlichen Ideen von chemischer Seite angeregt und durch die verschiedenartigsten Gründe unterstützt werden, ein Anzeichen dafür zu sein, dass auch in diesem Falle wieder die Forderungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie mit

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 462. 1887; vgl. auch Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 577. 1887.

2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 481. 1887.

3) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 631. 1887.

der Zeit eine durchgehende Anerkennung finden werden. Zugleich ist aber durch diese Unterstützung der theoretischen Sätze die Möglichkeit geboten, die weiteren Consequenzen derselben, soweit sie sich mit logischer Nothwendigkeit ergeben, rückhaltlos zu verfolgen; denn nur dadurch kann die Zulässigkeit der Theorie des weiteren geprüft werden.

Wir denken uns also den Gleichgewichtszustand einer verdünnten Lösung eines Stoffes im allgemeinen von ganz derselben Art, wie das chemische Gleichgewicht verschiedener aufeinander wirkender Stoffe; es stehen z. B. in der Lösung die unzersetzten Molecüle mit den zersetzten in steter chemischer Wechselwirkung, und das Gleichgewicht in diesem Gemenge wird im allgemeinen bei einem gewissen mittleren Zustande der Zersetzung eintreten, welcher durch die nämlichen allgemeinen Bedingungen gegeben ist, wie irgend ein anderer chemischer Gleichgewichtszustand. Dabei besteht jedes zersetzte Molecül aus zwei oder mehreren vollständigen Einzelmolecülen, die übrigens immer noch mit gewissen besonderen Kräften aufeinander wirken können; denn dass auch die Theilmolecüle unter sich ein einfaches mechanisches Gemenge bilden, darf aus verschiedenartigen Gründen nicht angenommen werden.[1]) Wollte man sich z. B. eine verdünnte wässerige HCl-Lösung, für die i nahezu $= 2$, als ein Gemenge von gelösten freien H- und Cl-Atomen vorstellen, so müsste man zu der erfahrungswidrigen Folgerung kommen, dass eine Vermischung oder auch eine Trennung von beiderlei Atomen von keiner Arbeitsleistung begleitet sei. Welches aber nun die Art des noch restirenden Zusammenhanges der einzelnen Theilmolecüle untereinander ist, können wir für die folgenden Untersuchungen ganz unentschieden lassen, es genügt vollkommen die Annahme, dass jedes Theilmolecül für sich ein vollständiges Molecül bildet.

Dieser Umstand ist auf eine ganze Reihe von Erscheinungen in verdünnten Lösungen von wesentlichem Einfluss, so bedingt er auch ihre sogenannten additiven Eigenschaften, die um so deutlicher hervortreten, je vollständiger die Dissociation ist.

---

1) S. Arrhenius, l. c. p. 638.

Da dieser Punkt schon von S. Arrhenius ausführlich hervorgehoben wurde, so genügt es, auf dessen Darlegung zu verweisen. Wir wollen für unsere weiteren Untersuchungen zunächst von den Sätzen ausgehen, die speciell aus den Erscheinungen des Gefrierens oder Verdampfens verdünnter Lösungen für die molecularen Verhältnisse der gelösten Stoffe entspringen. Bezeichnet $\vartheta_0 - \vartheta$ die Gefrierpunktserniedrigung, $p_0 - p$ die Dampfdruckerniedrigung, ferner n_0 die Zahl der Molecüle des Lösungsmittels, q_0 die Schmelzwärme eines Molecüls desselben (der Index 0 bezieht sich immer auf das reine Lösungsmittel), so findet man für irgend eine verdünnte Lösung nichtflüchtiger Stoffe in einem beliebigen Lösungsmittel die Zahl n der Molecüle der gelösten Stoffe durch die Gleichungen[1]):

$$n = \frac{n_0 q_0}{\vartheta_0^2} \cdot (\vartheta_0 - \vartheta) = n_0 \cdot \frac{p_0 - p}{p_0} \cdot$$

Die so berechnete Molecülzahl n stimmt im allgemeinen nicht überein mit der „normalen" Molecülzahl, d. h. derjenigen Zahl, die man aus dem gewöhnlichen Moleculargewicht der gelösten Stoffe erhält, und die wir mit N bezeichnen wollen. Für wässerige Lösungen wird nämlich n gewöhnlich $> N$, für Benzollösungen u. s. w. dagegen wird n oft $< N$. Setzen wir nun $n/N = i$, so ergibt sich für $i > 1$ eine Zersetzung, für $i < 1$ eine chemische Verbindung der normalen Molecüle in der Lösung. Immer erfährt man aber eben nur die Gesammtzahl der wirklichen Molecüle, wodurch in der Regel ihre Beschaffenheit im einzelnen noch gar nicht bestimmt sein wird. Insbesondere bleibt es z. B. ganz offen, ob etwa die Molecüle der gelösten Stoffe mit einzelnen Molecülen des Lösungsmittels chemisch verbunden sind, und ich möchte auf diesen Punkt hier besonders hinweisen wegen der Frage der Hydratbildung in wässerigen Lösungen. Diese Frage kann durch die Beobachtung des Gefrierpunktes oder der Dampfspannung durchaus nicht entschieden werden; denn die chemische Verbindung der Salz- oder Säuremolecüle mit je einem oder mehreren Molecülen Wasser ändert nichts an der Gesammtzahl der gelösten Molecüle, auf die es hier allein ankommt. Auch das Verhältniss dieser Zahl zu der der

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 502. 1887.

Wassermolecüle wird hierdurch nicht wesentlich alterirt, da die letztere sehr gross ist gegen die erstere. Alle Versuche daher, die Abweichung von dem molecularen Gefrierpunkts- oder Dampfspannungsgesetz verdünnter Lösungen durch Hydratbildung zu erklären, sind principiell aussichtslos; die einzig mögliche Erklärung führt zu einer chemischen Veränderung der gelösten Molecüle untereinander.

In manchen Fällen jedoch wird die Gesammtzahl der wirklichen Molecüle einen eindeutigen Schluss auf ihre Beschaffenheit zulassen. Dies tritt z. B. immer ein, wenn ein normales Molecül nur auf einerlei Weise in zwei Einzelmolecüle zerfallen kann, wie es oft bei der Dissociation der Ionen in wässerigen Lösungen der Fall ist. Bezeichnet nämlich n_1 die Zahl der unzersetzten, n_2 die der in je zwei Ionen gespaltenen Molecüle, so haben wir: $N = n_1 + n_2$ und $n = n_1 + 2n_2$, also:

$$i = \frac{n}{N} = \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_0}{N} \cdot \frac{q_0(\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0^2} = \frac{n_0}{N} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0}.$$

Hiernach lassen sich die Werthe von n_1 und n_2 eindeutig aus N und i berechnen. Wir wollen für unsere folgenden Untersuchungen an diesem einfachen Falle festhalten. Dann liegt i nothwendig zwischen den Grenzen 1 und 2, die einerseits dem normalen Zustand der gelösten Molecüle: $n_2 = 0$ (in wässeriger Lösung annähernd Alkohol, Zucker, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Ameisensäure, die Sulfate von Kupfer, Zink, Eisen), andererseits der vollständigen Dissociation: $n_1 = 0$ (in wässeriger Lösung annähernd die Hydroxyde von Kalium, Natrium, Lithium, die Halogensäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, viele Salze) entsprechen. Untersuchen wir nun specieller die Eigenschaften des Zersetzungscoëfficienten i, wie sie unmittelbar aus der allgemeinen Theorie des chemischen Gleichgewichtes folgen.

Veränderlichkeit des Zersetzungsgrades i.

Wenn der Zustand der theilweisen Dissociation der Molecüle eines Stoffes in verdünnter Lösung wirklich ein chemischer Gleichgewichtszustand ist, bedingt durch die Wechselwirkung der zersetzten und der unzersetzten Molecüle, so

müssen auf ihn die allgemeinen Gesetze des thermodynamisch-chemischen Gleichgewichts Anwendung finden. Wir haben somit als Symbol des in Betracht kommenden Systems:

$$n_0 m_0, \quad n_1 m_1, \quad n_2 m_2, \quad n_3 m_3.$$

Dasselbe stellt einen homogenen Körper dar: die Lösung, bestehend aus n_0 Molecülen Lösungsmittel vom Moleculargewicht m_0, n_1 unzersetzten (normalen) Molecülen vom Moleculargewicht m_1, und $n_2 = n_3$ in je zwei Ionen mit den Moleculargewichten m_2 und m_3 zersetzten Molecülen. Die numerischen Concentrationen, d. h. die Verhältnisse der einzelnen Molecülzahlen zur gesammten Molecülzahl, sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + 2n_2}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + 2n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_0 + n_1 + 2n_2}, \quad c_3 = c_2.$$

Für eine etwa eintretende Reaction sind die Verhältnisse der Aenderungen der Molecülzahlen:

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 = \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3.$$

Besteht nun die Reaction in der Zersetzung eines normalen Molecüls in zwei Theilmolecüle, so ist zu setzen:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1,$$

und die Bedingung des Gleichgewichtes wird:

$$\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \nu_3 \log c_3 = \log K,$$

wobei K nur von Temperatur und Druck abhängig. Berücksichtigt man die Werthe der c und ν und bedenkt, dass n_0 sehr gross ist gegen n_1 und n_2, so lässt sich die letzte Gleichung schreiben:

$$\frac{n_2^2}{n_0 n_1} = K,$$

oder, wenn man n_1 und n_2 durch N und i (s. oben) ausdrückt und dabei $2/K = K'$ setzt:

$$i = 1 + \frac{\sqrt{1 + 2K' \cdot \frac{N}{n_0}} - 1}{K' \cdot \frac{N}{n_0}}.$$

Diese Gleichung lehrt, dass der Zersetzungsgrad i im allgemeinen veränderlich ist, einmal mit Temperatur und Druck, ausserdem aber in angebbarer Weise mit der normalen Concentration, d. h. dem bekannten Verhältniss der normalen Molecülzahl N des gelösten Stoffes zu der Molecülzahl n_0

des Lösungsmittels. Die Art der Veränderlichkeit wird geregelt durch die positive Constante K', welche ein vom Grad der Verdünnung unabhängiges Maass für die chemische Festigkeit des normalen Moleculs in dem betreffenden Lösungsmittel liefert. Denn für $K' = 0$ ist $i = 2$ und für $K' = \infty$ ist $i = 1$, wodurch die beiden Grenzen von i gegeben sind. Nur für diese Grenzfälle ist i unabhängig von der Verdünnung, im allgemeinen findet eine Vermehrung des Zersetzungsgrades mit zunehmender Verdünnung statt.

Zum Zwecke der Prüfung dieser Gleichung durch die Erfahrung führen wir den Procentgehalt P der Lösung ein, d. h. wir setzen das Verhältniss des Gewichts des gelösten Stoffes zu dem des Lösungsmittels $= P : 100$. Ist also M das bekannte normale Moleculargewicht des gelösten Stoffes, m_0 das des Lösungsmittels, so haben wir:

$$NM : n_0 m_0 = P : 100.$$

Setzen wir endlich noch zur Abkürzung $m_0 . K' / 100 M = k$, eine Grösse, der wesentlich dieselben Eigenschaften zukommen, wie K', so verwandeln sich die obigen Gleichungen für i in folgende:

$$i = \frac{100\,M}{P m_0} \cdot \frac{q_0(\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0^2} = \frac{100\,M}{\mathrm{P} m_0} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0} = 1 + \frac{\sqrt{1 + 2kP} - 1}{kP}.$$

Für Wasser ist $q_0 / \vartheta_0^2 = 1/103$[1]), ferner $m_0 = H_2O = 18$, wenn man m_0 und M auf $H_2 = 2$ bezieht, folglich:

$$i = \frac{M(\vartheta_0 - \vartheta)}{18{,}5 \,.\, P} = \frac{5{,}56 \,.\, M \,.\, (p_0 - p)}{P \,.\, p_0} = 1 + \frac{\sqrt{1 + 2kP} - 1}{kP}.$$

Diese Gleichung spricht das allgemeine Gesetz der molecularen Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigung in verdünnten wässerigen Lösungen aus. Nur in den Grenzfällen $k = \infty$ und $k = 0$ findet vollkommene Constanz für das Verhältniss der Gefrierpunktserniedrigung (Gesetz von Blagden) oder der relativen Dampfdruckerniedrigung (Gesetz von Wüllner) zum Procentgehalt P der Lösung statt; es sind dies also die Fälle, in denen entweder gar keine, oder vollständige Zersetzung eingetreten ist. Im allgemei-

1) Diese Zahl ist besser als die früher Wied. Ann. 32. p. 499. 1887 von mir benutzte: 1/102.

nen werden diese Gesetze aber nicht erfüllt sein, sondern i wird sich mit dem Procentgehalt ändern.

Bei der Anwendung auf andere Lösungsmittel hat man nur in der vorletzten Gleichung das Moleculargewicht m_0 des Lösungsmittels und die Werthe der molecularen Schmelzwärme q_0 und Schmelztemperatur ϑ_0 einzusetzen. Die Vergleichung mit den Raoult'schen Gefrierpunktsbestimmungen[1]) habe ich schon früher angestellt, ebenso unmittelbar lassen sich die inzwischen von Raoult veröffentlichten allgemeinen Ergebnisse der Beobachtungen über die Dampfspannungen [2]) der verschiedenartigsten Lösungen für die Theorie verwerthen. Raoult folgert u. a. aus seinen Versuchen, dass in sehr vielen Fällen der Werth von:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \cdot \frac{M}{P \cdot m_0}$$

für beliebige Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln constant $= 0{,}0105$ ist. Der Vergleich mit der Theorie ergibt, dass in diesen Fällen $i = 1$ (d. h. die gelösten Molecüle sind von normaler Grösse). Denn hierfür wird jener Ausdruck $= 1/100$ $= 0{,}01$.

Am meisten interessirt hier jedoch die Abhängigkeit des Zersetzungsgrades i vom Procentgehalt P der Lösung, wobei indess festzuhalten ist, dass die in der theoretischen Formel dargestellte Abhängigkeit nur für binäre Molecüle Gültigkeit beansprucht ($2 > i > 1$) — ein Fall, der in den wässerigen Lösungen vieler unorganischer Stoffe realisirt erscheint. Daher bieten sich hier zunächst zur Vergleichung dar die sorgfältigen und umfangreichen Beobachtungen von G. Tammann[3]), über die Dampftensionen wässeriger Lösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden, und zwar gestatten die von Tammann mitgetheilten Tabellen eine bequeme Prüfung der Theorie durch die Erfahrung. Die Beobachtungen gelten für eine Temperatur von nahezu 100° C., also für einen Druck von nahezu 1 Atmosphäre, sodass

1) Raoult, Compt. rend. **95.** p. 1030. 1882.

2) Raoult, Compt. rend. **104.** p. 1430. 1887.

3) Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg. (7) **35.** Nr. 9. 1887.

man in der theoretischen Formel k wohl mit genügender Annäherung als constant betrachten darf. Der Procentgehalt P der Lösung ist in Tammann's Tabellen durch m bezeichnet, ferner der Werth von $1000/P.(p_0-p)/p_0$ durch μ. Man hat also das μ der Tabellen nur mit $0{,}00556\,M$ zu multipliciren (M das normale Moleculargewicht des gelösten Stoffes), um daraus i zu erhalten, d. h. für einen bestimmten Stoff ist μ proportional i.

Die so berechneten Werthe von i, in ihrer Abhängigkeit von P betrachtet, ergeben einen directen Widerspruch mit der theoretischen Formel; ein Blick auf die Tabellen zeigt nämlich, dass i (oder μ) statt mit steigendem Procentgehalt abzunehmen, im Gegentheil meistens wächst, d. h. dass der Zersetzungsgrad mit der Concentration der Lösung zunimmt — ein Resultat, das von vornherein mit der Theorie unvereinbar ist. Ohne mir für jetzt ein endgültiges Urtheil über den muthmasslichen Grund dieser auffallenden Discrepanz zwischen Erfahrung und Theorie anzueignen, möchte ich hier auf eine Ueberlegung hindeuten, die sich mir schon bei früherer Gelegenheit aufgedrängt hat. Bekanntlich erfordert die Herstellung des chemischen Gleichgewichts in einem theilweise dissociirten Gase, z. B. Jodwasserstoff, oft eine sehr lange Zeit, die unter Umständen nach Monaten und noch längeren Perioden gemessen wird und dann die Gewinnung des Gleichgewichtszustandes praktisch ganz unmöglich macht. Setzt man dieselbe Erscheinung für den Eintritt des chemischen Gleichgewichts zwischen zersetzten und unzersetzten Molecülen in einer verdünnten Lösung voraus, wie es durch die Analogie geboten erscheint, so könnte darin ein Grund erblickt werden für die hier in Rede stehende Abweichung, sowie überhaupt für die zahlreichen Widersprüche, die sich in den Resultaten der von verschiedenen Forschern angestellten Beobachtungen über Dampfspannung und Gefrierpunkt der Lösungen ergeben haben. Zugleich wird dadurch allerdings die Aussicht auf die Möglichkeit einer scharfen Prüfung der theoretischen Formel durch diese Art von Messungen aufgehoben.

Unter diesen Umständen erscheint die obige Formel

zum mindesten bedeutungslos, und ich würde daher mit ihrer Veröffentlichung jedenfalls noch gezögert haben, wenn sich nicht auf einer anderen Seite die Aussicht auf eine Bestätigung derselben durch die Erfahrung darbieten würde, die an Schärfe nichts zu wünschen übrig lässt. Arrhenius[1]) hat gezeigt, dass sich i auch mittelst der electrischen Leitfähigkeit der Lösung berechnen lässt. Bezeichnet nämlich α den „Activitätscoëfficienten" der Lösung, d. h. das Verhältniss zwischen ihrem wirklichen molecularen Leitungsvermögen und dem Grenzwerth dieses Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung, so ist für binäre Electrolyte, die wir ja hier voraussetzen, $i = 1 + \alpha$, und diese Bestimmung von i ist schärfer als jede andere, da das Leitungsvermögen mit der grössten Genauigkeit und Uebereinstimmung der verschiedensten Messungen beobachtet worden ist. Dieser Umstand lässt übrigens zugleich darauf schliessen, dass das chemische Gleichgewicht in einer verdünnten Lösung sich viel schneller einstellt, wenn Wechselströme hindurchgeleitet werden (eine Annahme, die unwillkürlich an die Thatsache erinnert, dass durch mechanisches Schütteln einer Flüssigkeit der Eintritt des physikalischen (Wärme-, Diffusions-) Gleichgewichts erheblich beschleunigt wird).

Indem ich damit beschäftigt war, die aus dem Leitungsvermögen berechneten Werthe von i in ihrer Abhängigkeit vom Procentgehalt P zunächst an der Hand der Beobachtungen von F. Kohlrausch zu prüfen, las ich eine Notiz von Ostwald[2]), in welcher eine Formel für die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Verdünnung mitgetheilt ist, die zwar nicht der Form, wohl aber der Sache nach vollkommen übereinstimmt mit der von mir oben gegebenen. Da Ostwald sich künftige eingehende Mittheilungen über diesen Punkt noch vorbehalten hat, indem er einstweilen nur die durchaus befriedigende Uebereinstimmung seiner Formel mit den Ergebnissen seiner früheren Beobachtungen constatirt, so glaube ich, ihm darin hier nicht vorgreifen zu sollen. Nur

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 632. 1887.

2) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 36. 1888.

sei mir eine allgemeine vorläufige Bemerkung gestattet über die Resultate, die ich bei der Vergleichung der von F. Kohlrausch[1]) beobachteten Werthe der Leitungsfähigkeit mit den von mir aus der obigen Formel für i berechneten Werthen erhielt; denn in ihnen ist die Berechtigung der oben und im Folgenden mitgetheilten theoretischen Untersuchungen enthalten. Meine Formel für die Leitungsfähigkeit eines binären Electrolyts in verdünnter Lösung lautet, der obigen Auseinandersetzung gemäss:

$$K = \text{const.}(i - 1) . P = a . (\sqrt{1 + bP} - 1),$$

wobei a und b bei constanter Temperatur und constantem Druck constant. Da die Gültigkeit der Formel sich nur auf sehr verdünnte Lösungen, als erste Annäherung, erstreckt, so ist es gleichgültig, ob man in ihr den Gehalt P nach Gewichtsprocenten oder nach der Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit misst. Dennoch schliesst sie sich auch für mässige Verdünnungenden Beobachtungen merklich besser an als die gewöhnliche quadratische Interpolationsformel. Bildet man aber eine zweite Annäherung, indem man nicht mehr P gegen 100 vernachlässigt, wodurch die Formel allerdings ein etwas complicirteres Aussehen gewinnt, so ist in den von mir bis jetzt untersuchten Fällen die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den theoretischen Werthen noch erheblich besser, und in diesem Umstand sehe ich die kräftigste Stütze für die Theorie. Die ausführliche Ableitung der genaueren Formel denke ich an einer anderen Stelle zu geben, möchte aber gleich jetzt bemerken, dass auch diese von dem Erscheinen eines Maximums der Leitfähigkeit, wie es z. B. beim LiCl beobachtet wird, keine Rechenschaft gibt. Denn wenn auch der Activitätscoëfficient α, das Verhältniss der Zahl der dissociirten Molecüle n_2 zur normalen Gesammtzahl $N = n_1 + n_2$, mit wachsendem N stets abnimmt, so zeigt doch die absolute Zahl der activen Molecüle n_2, also auch das Leitungsvermögen, ein stetiges Anwachsen mit zunehmender Concentration, mithin kein Maximum. Daher reicht für concentrirtere Lösungen die hier behandelte Theorie nicht aus.

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1. 145. 1879.

Allgemeine Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes.

Nachdem durch Theorie und Erfahrung hinlänglich festgestellt scheint, dass die Molecüle vieler Stoffe in verdünnten Lösungen nicht in ihrer normalen Grösse, sondern manchmal in zersetztem, manchmal in mehrfach verbundenem Zustande existiren, und dass noch dazu der Grad der Zersetzung, resp. der Vereinigung mit dem Procentgehalt der Lösung variirt, erhebt sich die Frage, welche Correction an den allgemeinen, unter Voraussetzung der normalen Verhältnisse abgeleiteten Formeln für das chemische Gleichgewicht von Lösungen u. s. w. anzubringen ist, wenn man den nachgewiesenen Verhältnissen Rechnung trägt. Denn auch die von van't Hoff gegebene Gleichung kann nicht mehr genügen, wenn auf die Veränderlichkeit von i Rücksicht genommen wird.

Als Ausgangspunkt unserer Untersuchung benutzen wir die allgemeine, früher von mir entwickelte Formel[1]) für das chemisch-thermodynamische Gleichgewicht eines Systems von einander berührenden verdünnten Lösungen, festen Körpern, Gasgemischen u. s. w. Dieselbe behält unter allen Umständen ihre Gültigkeit, sofern nur die wirklichen Molecülzahlen und die wirklichen Moleculargewichte für alle Stoffe in Rechnung gebracht werden. Aber eben deswegen ist diese Formel im allgemeinen zur unmittelbaren Anwendung nicht brauchbar; sie wird es nur dann, wenn alle in einer Lösung vorkommenden Stoffe ihr normales Moleculargewicht besitzen. Wir wollen daher im Folgenden durchweg unterscheiden zwischen „wirklicher" Molecülzahl n und „normaler" Molecülzahl N eines Stoffes. Als letztere bezeichnen wir immer die, welche sich aus der Annahme ergibt, dass alle Molecüle des Stoffes ihre normale durch die gewöhnliche Formel definirte Grösse haben; nur sie ist durch das Gewicht des Stoffes unmittelbar bestimmt. Ferner wollen wir, um ganz sicher zu gehen, die Reihe unserer Schlüsse noch von einer Voraussetzung befreien, die wir bisher immer gemacht haben, die aber nicht nur an und für sich unbegründet, sondern sogar einigermassen unwahrscheinlich ist. Es ist die Annahme,

1) M. Planck, Wied. Ann. **32.** p. 489. 1887.

dass ein Molecül des flüssigen Lösungsmittels (z. B. Wasser) identisch sei mit einem Molecül des dampfförmigen oder des festen Lösungsmittels. Hier, wo es so speciell auf Moleculargrössen ankommt, ist eine solche Annahme offenbar von vornherein unzulässig; es könnte ja z. B. ein flüssiges Molecül ebensowohl irgend ein Vielfaches eines Dampfmolecüls sein. Daher dehnen wir die Unterscheidung zwischen wirklicher und normaler Molecülzahl auch auf das Lösungsmittel selber (n_0 und N_0) aus; N_0 ist immer bekannt, dagegen n_0 nur für den gasförmigen Aggregatzustand, aus dem Avogadro'schen Gesetz. Nach diesen Festsetzungen lässt sich nun die Aufgabe einfach dahin präcisiren: die bekannte, für die wirklichen Molecülzahlen n gültige Gleichgewichtsformel so umzuformen, dass in ihr nur die normalen, der Beobachtung zugänglichen Molecülzahlen N vorkommen.

Es sei irgend eine verdünnte Lösung gegeben durch das Symbol: $N_0 M_0, \quad N_1 M_1, \quad N_2 M_2, \ldots,$
wobei die N und M die normalen Molecülzahlen und Moleculargewichte bedeuten. Hiervon verschieden ist das Symbol der wirklichen Grössen:

$$n_0 m_0, \quad n_1 m_1, \quad n_2 m_2, \ldots$$

Haben wir z. B. die Chlorkaliumlösung:

$$N_0 . H_2O, \qquad N . KCl,$$

so lautet deren wirkliches Symbol:

$$n_0 m_0, \quad n_1 \, KCl, \quad n_2 \, K, \quad n_3 \, Cl,$$

wobei m_0 ein gewisses unbekanntes Vielfaches von H_2O, n_1 die Zahl der unzersetzten, $n_2 = n_3$ die der zersetzten Molecüle des Salzes bezeichnet. Hierbei ist $n_1 + n_2 = N$ und $(n_1 + 2n_2)/N = i$, folglich $n_1 = N(2 - i)$ und $n_2 = N(i - 1)$.

Wir stellen nun zunächst die allgemeine, für die wirklichen Molecülzahlen gültige Gleichgewichtsbedingung eines Systems von homogenen Körpern auf. Wenn die numerischen Concentrationen der einzelnen Molecülarten eines Körpers dargestellt werden durch:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \cdots}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2 + \cdots}, \quad \ldots\ldots$$

und bei einer etwaigen Reaction die Molecülzahlen geändert werden um:

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \cdots = \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \cdots,$$

so besteht Gleichgewicht gegen diese Reaction, wenn:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \cdots = K,$$

wobei K allein durch Temperatur und Druck bestimmt ist. Die Summe ist über alle einzelnen Körper des Systems zu erstrecken.

Diese Formel wird sich nun ändern, wenn statt der wirklichen Molecülzahlen n und Concentrationen c die normalen Molecülzahlen N und Concentrationen: $C_0 = N_0/(N_0 + N_1 + N_2 + \cdots)$ u. s. w., ferner statt der wirklichen Umsetzungszahlen ν die bekannten normalen: $\delta N_0 : \delta N_1 : \delta N_2 : \cdots = \mathrm{N}_0 : \mathrm{N}_1 : \mathrm{N}_2 : \cdots$ eingeführt werden, wir können aber die Aufgabe gleich vereinfachen durch die Erwägung, dass die Molecülzahlen der einzelnen Körper des Systems unabhängig voneinander in die obige Summe eingehen. Wenn daher irgend ein Körper eine von der normalen abweichende wirkliche Molecülzahl hat, so genügt es, ihn für sich allein zu betrachten. Daher fassen wir im Folgenden nur eine einzelne verdünnte Lösung ins Auge, welche den Beitrag:

$$\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \cdots$$

zu der allgemeinen Summe liefert, und berechnen die Form, die sie annimmt, wenn man darin die Zahlen N, resp. C einführt.

Beachten wir, dass c_0 nahezu $= 1$, dagegen $c_1, c_2 \ldots$ sehr klein sind, so ergibt sich von selbst eine Eintheilung der möglichen Reactionen in zwei wesentlich verschiedene Classen, je nachdem durch sie die Molecülzahlen der gelösten Stoffe eine Aenderung erleiden oder nicht.

Erste Classe von Reactionen. Bei diesen Reactionen erleidet keine der Molecülzahlen der gelösten Stoffe eine Aenderung, d. h. für sie ist $\nu_1 = \nu_2 = \cdots = 0$. (Reactionen physikalischer Art, z. B. Verdampfen, Gefrieren einer Lösung.) Dann reducirt sich die obige Summe auf das erste Glied:

$$\nu_0 \log c_0 = -\nu_0 \cdot \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}{n_0}.$$

In diesen Ausdruck gehen die Molecüle der gelösten Stoffe nur mit ihrer Gesammtzahl ein; bezeichnet also wie bisher

i das Verhältniss der wirklichen Molecülzahl n eines gelösten Stoffes zur normalen Molecülzahl N, so ist der Zähler des Bruches zu ersetzen durch die Summe der Producte iN für alle Stoffe und dadurch ist die Umformung vollzogen.

Während so für die gelösten Stoffe die Einführung der N statt der n eine bestimmte Formänderung der Gleichgewichtsgleichung bedingt, ist dasselbe nicht der Fall für das Lösungsmittel. Denn das Verhältniss $\nu_0 : n_0$ bleibt offenbar ungeändert, wenn man statt ν_0 und n_0 N_0 und N_0 einführt, da δN_0 dasselbe Vielfache von δn_0 ist, wie N_0 von n_0. Daher darf man für das wirkliche Moleculargewicht des Lösungsmittels ohne weiteres das bekannte normale setzen, und alle Schlüsse, welche die statischen Erscheinungen des Gefrierens und des Verdampfens verdünnter Lösungen auf die Molecülzahl der gelösten Stoffe zu ziehen gestatten, sind unabhängig von einer Voraussetzung über das Grössenverhältniss der festen, flüssigen und dampfförmigen Molecüle des Lösungsmittels. Ebendeswegen gestatten sie aber auch keinen Einblick in diese Verhältnisse.

Zweite Classe von Reactionen. Bei diesen Reactionen wird die Molecülzahl eines oder mehrerer der gelösten Stoffe geändert, d. h. die Zahlen $\nu_1, \nu_2 \ldots$ sind nicht alle $= 0$. Dann verschwindet das Glied mit $\log c_0$ gegen die übrigen, in denen die Logarithmen grosse Werthe annehmen, und es bleibt ein Ausdruck von der Form:

$$\nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \cdots = \nu_1 \log \frac{n_1}{n_0} + \nu_2 \log \frac{n_2}{n_0} + \cdots,$$

da der Nenner in den Werthen der c sich wesentlich auf n_0 reducirt. Nun sieht man zunächst wieder, dass man ohne Aenderung der Bedeutung des Ausdruckes für die Molecülzahl des Lösungsmittels N_0 statt n_0 setzen darf. Denn dadurch wird der Werth des Ausdruckes im allgemeinen zwar geändert, aber nur um eine additive Constante, die man sich in das K auf der rechten Seite der Gleichgewichtsgleichung einbegriffen denken mag. Also auch in diesem Falle ändert eine specielle Annahme über das Moleculargewicht des flüssigen Lösungsmittels nichts an dem Charakter des Gleichgewichtes.

Eine eingehendere Erörterung erheischt dagegen die Einführung der N und N statt der n und ν für die gelösten Stoffe. Da die einzelnen Stoffe unabhängig voneinander in die zu betrachtende Summe eingehen, so genügt es offenbar, jeden gelösten Stoff für sich zu betrachten und die Aenderung zu untersuchen, welche die Form des ihm entsprechenden Ausdruckes durch die Einführung der normalen Molecülzahlen erleidet. Zunächst ist zu bemerken, dass die Werthe der ν durch die N gar nicht bestimmt sind. Handelt es sich z. B. um eine Reaction, an der KCl in verdünnter wässeriger Lösung mit a Molecülen theilnimmt, so ist hierfür $\mathrm{N} = a$ zu setzen (die Reaction in dem Sinne genommen, dass die a Molecüle entstehen); aber die ν sind noch theilweise willkührlich, da gar nicht gesagt ist, welche Art von Molecülen an der Reaction betheiligt ist. Bezeichnet nämlich n_1 die Zahl der unzersetzten Molecüle KCl, ferner $n_2 = n_3$ die der zersetzten K und Cl, so kann man etwa annehmen: $\nu_1 = a$, $\nu_2 = \nu_3 = 0$, oder auch: $\nu_1 = 0$, $\nu_2 = \nu_3 = a$ u. s. w. Wenn Gleichgewicht bestehen soll, so muss für jede dieser beliebigen (virtuellen) Reactionen die allgemeine Bedingungsgleichung befriedigt sein. Theoretisch genommen ist es also ganz gleichgültig, welche von ihnen man zur Bildung der Gleichgewichtsgleichung benutzt, dagegen leiten praktische Gründe dazu, diejenige Reaction herauszugreifen, welche nur die am zahlreichsten vorhandenen Molecülarten verändert, und die übrigen ganz unberührt lässt. Dann werden die den letzteren entsprechenden Umsetzungszahlen $\nu = 0$, und die betreffenden Glieder fallen ganz aus der betrachteten Summe heraus. In dem angeführten Beispiel von verdünnter KCl-Lösung wird man also, da die meisten Molecüle zersetzt sind, $\nu_1 = 0$ und $\nu_2 = \nu_3 = a$ annehmen, und diese Werthe in die Gleichung einsetzen. Daraus ergibt sich nun folgende allgemeine Regel:

„Wenn die Molecüle eines Stoffes in verdünnter Lösung nicht alle von normaler Beschaffenheit sind, so hat man bei der Aufstellung der Gleichgewichtsformel gerade so zu verfahren, als ob nur die am zahlreichsten auftretenden Molecülarten des Stoffes in der Lösung vorhanden wären. Auf

die anderen Molecülarten wird dabei gar keine Rücksicht genommen."

Dieser Satz beansprucht Gültigkeit für beliebige Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln, einerlei ob $i >$ oder < 1. Vor der van't Hoff'schen Formel hat er den Vorzug, dass er auf die Veränderlichkeit von i Rücksicht nimmt; ob er sich für den Gebrauch praktischer erweist, ist eine weitere Frage. Vergleichen wir für einen speciellen Fall, z. B. für die oben angeführte KCl-Lösung, die Ausdrücke, welche die Theorien von Guldberg-Waage, von van't Hoff und von mir für die Aufstellung des Gleichgewichts ergeben. Nach Guldberg-Waage[1]) hat man einfach einzusetzen: $a \log C$, nach van't Hoff[2]): $ia \log C$, nach mir: $2a \log\{C(i-1)\}$; denn $C.(i-1)$ ist die Concentration der Ionen K und Cl, $= n_2/N_0$, die grösser ist, als die der unzersetzten Molecüle KCl. Je mehr sich i der 2 nähert, um so geringer wird der Unterschied zwischen dem van't Hoff'schen Ausdruck und dem meinigen. Wenn i näher an 1 liegt (z. B. bei $CuSO_4$), so ist die Zahl der unzersetzten Molecüle: $n_1 = N.(2-i)$ grösser als die der zersetzten, mithin liefert meine Formel den Ausdruck: $a \log\{C.(2-i)\}$, der für $i = 1$ mit dem van't Hoff'schen zusammenfällt. — Wenn meine oben ausgesprochene Vermuthung richtig ist, dass sich das chemische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molecülarten eines und desselben Stoffes in verdünnter Lösung unter gewöhnlichen Umständen nur sehr langsam einstellt, so dürfte eine scharfe Bestätigung meiner unter Voraussetzung der Veränderlichkeit von i abgeleiteten Gleichgewichtsformel Schwierigkeiten darbieten; immerhin wird es von Interesse sein, die Bedingungen des von der Theorie geforderten absoluten Gleichgewichtszustandes möglichst vollständig kennen zu lernen.

Kiel, im Februar 1888.

---

1) Guldberg-Waage, Journ. f. prakt. Chem. **19.** p. 69. 1879.

2) van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 481. 1887.

IX. *Ueber die Einwirkung einer geradlinigen electrischen Schwingung auf eine benachbarte Strombahn; von H. Hertz.*

(Hierzu Taf. I Fig. 11—12.)

In einem früheren Aufsatze[1]) habe ich gezeigt, in welcher Weise man in einem geradlinigen, ungeschlossenen Leiter die diesem Leiter eigenthümliche electrische Grundschwingung erregen kann. Ich habe auch gezeigt, dass eine solche Schwingung in einem benachbarten, fast geschlossenen Stromkreise eine sehr kräftige Inductionswirkung ausübt, sobald der letztere Kreis von gleicher Schwingungsdauer mit der erregenden Schwingung ist. Da ich diese Wirkungen zu weiteren Untersuchungen zu benutzen gedachte, so verfolgte ich die Erscheinung durch die verschiedenen Lagen, welche der secundäre Kreis gegen den erregenden Strom einnehmen kann. Die über eine geschlossene Strombahn berechnete Integralwirkung der Induction eines Stromelementes ist durch die bestehende Electrodynamik eindeutig bestimmt. Da nun unsere secundäre Strombahn bis auf eine ausserordentlich kurze Funkenstrecke geschlossen ist, so vermuthete ich, dass diese Integralwirkung genügen würde, die neuen Erscheinungen zu erklären, doch fand ich, dass ich mich getäuscht hatte. Um zu einem Verständniss der nicht ganz einfachen Ergebnisse des Versuches zu gelangen, ist es nöthig, auch den secundären Kreis in jeder Hinsicht als ungeschlossenen Strom aufzufassen. Es genügt demgemäss nicht, auf die Integralkraft der Induction Rücksicht zu nehmen, sondern man muss die Vertheilung der Kraft auf die einzelnen Theile des Kreises beachten, und darf auch die electrostatische Kraft, welche von den sich ladenden Enden der Schwingung ausgeht, nicht ausser Rechnung lassen. Ursache hiervon ist die Geschwindigkeit, mit welcher in diesen Versuchen die Kräfte ihr Zeichen ändern. Eine sich langsam ändernde electrostatische Kraft vermöchte auch bei grösster Intensität in unserem

---

1) H. Hertz, Wied. Ann. **31.** p. 421. 1887, auch daselbst p. 543, wo auf die älteren Verdienste v. Bezold's hingewiesen ist.

secundären Leiter keinen Funken hervorzurufen, weil die freie Electricität des Leiters sich so vertheilen könnte und vertheilen würde, dass sie die äussere Kraft aufhöbe; in unseren Versuchen aber ändert sich die Richtung der Kraft so schnell, dass die Electricität keine Zeit hat, jene Vertheilung anzunehmen.

Es ist für die Darstellung bequem, die Theorie vorauszusenden und an der Hand derselben die Erscheinungen zu besprechen, und ich werde deshalb diesen Weg einschlagen. Doch ist der logische Zusammenhang der entgegengesetzte, denn die mitgetheilten Thatsachen stehen fest unabhängig von der Theorie, und die entwickelte Theorie soll mehr in den Thatsachen, als in den gegebenen Erläuterungen ihre Stütze finden.

Der Apparat.

Bevor wir zur Entwickelung der Theorie schreiten, seien einige Worte den Apparaten gewidmet, mit welchen die Versuche ausgeführt wurden, und auf welche sich daher zunächst die Theorie bezieht. Der primäre Leiter bestand aus einem geraden Kupferdraht von 5 mm Durchmesser, an dessen Enden zwei aus Zinkblech gefertigte Kugeln von 30 cm Durchmesser befestigt waren. Der Abstand der Mittelpunkte der letzteren betrug 1 m. In der Mitte war der Draht durch die $^3/_4$ cm lange Funkenstrecke unterbrochen, in welcher durch die möglichst kräftigen Entladungen eines grossen Inductoriums die Schwingungen erregt wurden. Die Richtung des Drahtes war horizontal, auch wurden die Versuche nur in der Nähe der durch den Draht gelegten Horizontalebene angestellt. Es ist dies keine Beschränkung der Allgemeinheit, da die Erscheinungen in jeder durch den Draht gelegten Meridionalebene die gleichen sein müssen. Die secundäre Strombahn, aus einem 2 mm starken Drahte gebildet, hatte die Gestalt eines Kreises von 35 cm Radius, welcher bis auf die kurze, durch eine Mikrometerschraube regulirbare Funkenstrecke geschlossen war. Die Kreisform war im Gegensatz zu den früheren Versuchen aus folgendem Grunde gewählt. Schon die ersten Versuche hatten gezeigt, dass die Funkenlänge in verschiedenen Punkten des secundären Lei-

ters verschieden gross ausfiel, wenn auch der Leiter als Ganzes nicht aus seiner Lage gerührt wurde. Bei Wahl der Kreisform war nun das Anbringen der Funkenstrecke in den verschiedenen Punkten in einfachster Weise möglich. Es war nämlich, um diese Aenderung auf das bequemste vornehmen zu können, der Kreis drehbar auf einer Axe befestigt, welche durch seinen Mittelpunkt ging und senkrecht auf seiner Ebene stand. Diese Axe wurde in verschiedenen Holzgestellen in solcher Weise befestigt, wie es für die jedesmaligen Versuche nöthig war.

Bei den gewählten Dimensionen war der secundäre Kreis sehr nahezu in Resonanz mit dem primären. Die genauere Abstimmung erfolgte durch kleine Metallbleche, welche zur Vermehrung der Capacität an den Polen angelöthet waren und bis zur Erreichung einer maximalen Funkenlänge vergrössert oder verkleinert wurden.

Zerlegung der auf den secundären Kreis wirkenden Kräfte.

Wir nehmen an, dass in jedem Punkte die electrische Kraft, ohne ihre Richtung zu verändern, als einfache periodische Function der Zeit hin und her schwankt; auch nehmen wir an, dass diese Schwankung in allen Punkten gleiche Phase habe. Wenigstens für die Nähe des primären Leiters trifft das zu, und wir beschränken uns zunächst auf die Nähe. Wir bestimmen einen Punkt des secundären Kreises durch seinen im Kreise gemessenen Abstand s von der Funkenstrecke, und nennen Σ die Componente der electrischen Kraft, welche zu beliebiger Zeit im Punkte s in der Richtung des Kreiselementes ds wirkt. Dann ist Σ eine Function von s, welche nach Durchlaufung der ganzen Kreislänge S wieder zu ihrem Anfangswerthe zurückkehrt. Es gibt also eine Entwickelung von Σ nach Kreisfunctionen, deren Anfang ist: $\Sigma = A + B \cos 2\pi s / S + \dots\dots + B' \sin 2\pi s / S + \dots\dots$ Die höheren Glieder berücksichtigen wir nicht. Sie bewirken, dass unsere Folgerungen nur angenähert gelten, insbesondere, dass in solchen Lagen, in welchen wir auf Verschwinden der Funken rechnen, doch noch schwache Funken auftreten. Doch haben unsere Versuche einstweilen nicht die Feinheit,

dass eine Betrachtung jener Glieder nützlich oder auch nur möglich wäre. Fassen wir dagegen die angemerkten Glieder näher ins Auge.

Die Kraft A zunächst wirkt in gleichem Sinne mit gleicher Grösse in allen Theilen des Kreises. Die electrostatische Kraft trägt zu A nichts bei, da dieselbe, um den Kreis herum integrirt, das Integral Null ergibt. Vielmehr entspricht A der Integralkraft der Induction. Man weiss, dass diese gemessen wird durch die in der Zeiteinheit erfolgende Aenderung der Zahl der magnetischen Kraftlinien, welche den Kreis durchschneiden. Betrachten wir das magnetische Feld, in welchem sich der Kreis befindet, als homogen, so wird demnach A proportional sein derjenigen Componente der magnetischen Kraft, welche senkrecht auf der Ebene des secundären Kreises steht. A wird also verschwinden, wenn die Richtung der magnetischen Kraft in die Ebene des secundären Kreises fällt. Der Kraft A entspricht eine Schwingung, deren Intensität unabhängig ist von der Lage der Funkenstrecke im Kreise; wir wollen die dieser Schwingung entsprechende Funkenlänge α nennen.

Was nun die übrigen beiden Glieder anlangt, so bemerken wir zunächst, dass die Kraft $B' \sin 2\pi s / S$ nicht im Stande ist, die Grundschwingung unseres Kreises zu erregen. Denn da sie völlig symmetrisch zu beiden Seiten der Funkenstrecke ist, so beeinflusst sie beide Pole in gleichem Sinne, kann daher eine Verschiedenheit derselben nicht hervorrufen. Anders verhält es sich mit der Kraft $B \cos 2\pi s / S$. Theilen wir den Kreis, von der Funkenstrecke ausgehend, in vier gleiche Theile, so wirkt in den beiden der Funkenstrecke gegenüberliegenden Theilen die Kraft in gleichem Sinne und regt die Grundschwingung kräftig an. Allerdings stellt sich dieser Kraft die Kraft in denjenigen Theilen entgegen, welche der Funkenstrecke anliegen, aber sie vermag hier nicht in gleicher Weise zur Wirkung zu kommen. Denn da die Strömung an den offenen Enden des Kreises stets Null sein muss, ist die Electricität in der Nähe dieser Enden nicht in gleicher Freiheit beweglich, wie in der Mitte des Kreises. Man wird sich die Bedeutung dieses etwas abgekürzten Aus-

druckes versinnlichen an dem Bilde einer zwischen zwei festen Punkten ausgespannten Saite, deren mittlere und äussere Theile von entgegengesetzt gerichteten Kräften angegriffen werden. Die Saite als Ganzes wird den auf ihre Mitte wirkenden Kräften folgen, und der Grundton der Saite wird ertönen, wenn die Kräfte im Rhythmus desselben hin und her schwanken. So wird denn auch durch das Glied $B \cos 2\pi s / S$ die Grundschwingung unseres Kreises erregt werden, und zwar in derjenigen Richtung, mit welcher sie erregt würde, wenn nur in dem der Funkenstrecke gegenüberliegenden Drahttheile die Kraft thätig wäre. Die Intensität der Schwingung wird übrigens proportional sein der Grösse B. Um die Bedeutung derselben zu erkennen, wollen wir annehmen, das electrische Feld, in welchem sich der Kreis befindet, sei nahezu homogen. Nennen wir alsdann E die Grösse der in diesem Felde wirkenden electrischen Gesammtkraft, ϖ den Winkel, welchen ihre Richtung mit der Ebene des secundären Kreises bildet, und ϑ den Winkel, welchen die Projection der Kraft auf diese Ebene mit der vom Centrum nach der Funkenstrecke gezogenen Geraden bildet, so ist angenähert $\Sigma = E \cos \varpi \sin (2\pi s / S - \vartheta)$[1]), und also $B = - E \cos \varpi \sin \vartheta$. Der Werth von B hängt also unmittelbar ab von der Gesammtkraft, sowohl electrostatische als electrodynamische Ursachen tragen zu demselben bei. B wird Null, wenn $\varpi = 90^0$ ist, d. h. wenn die Gesammtkraft senkrecht steht auf der Ebene des Kreises, und zwar in diesem Falle für alle Lagen der Funkenstrecke im Kreise. B wird aber auch Null, wenn $\vartheta = 0$ ist, d. h. wenn die Projection der electrischen Kraft auf die Ebene des Kreises die Richtung vom Centrum des Kreises auf die Funkenstrecke zu besitzt. Führen wir die Funkenstrecke in irgend einer Lage des Kreises in demselben herum, so ändert sich der Winkel ϑ, entsprechend ändert sich B und entsprechend auch die Intensität der Schwingung und die Funkenlänge. Die Funkenlänge, welche

---

1) Ist das Feld wirklich homogen, so ist demnach $A = 0$, und A wird also klein sein, wenn das Feld angenähert homogen ist. Das hindert aber nicht, dass die Kraft A eine Schwingung von gleicher Grössenordnung wie die Kraft $B \cos 2\pi s / S$ erzeugt.

dem zweiten Gliede unserer Entwickelung entspricht, kann also angenähert dargestellt werden durch die Formel $\beta \sin \vartheta$.

Die beiden Glieder, welche jedes für sich die Funkenlänge α und $\beta \sin \vartheta$ hervorrufen, haben in Hinsicht der Zeit gleiche Phase. Gleiche Phase haben also auch die erregten Schwingungen, und ihre Amplituden addiren sich. Da die Funkenlängen nun den maximalen Gesammtamplituden nahezu proportional sind, so addiren sich auch die Funkenlängen. Führen wir demnach in irgend einer Lage des secundären Kreises die Funkenstrecke in demselben herum, so muss sich die Funkenlänge darstellen lassen in der Form $\alpha + \beta \sin \vartheta$. Gleiche absolute Werthe des Ausdrucks bei verschiedenem Vorzeichen bedeuten dabei Gleiches, da sich die Richtung der Schwingung in der Funkenlänge nicht ausspricht. Von welchen Umständen α und β abhängen, haben wir angegeben, ihre absoluten Werthe zu finden, würde nur einer sehr entwickelten Theorie gelingen, doch genügt das Bisherige zum Verständniss der Erscheinungen.

Die Ebene des secundären Kreises ist vertical.

Stellen wir nun unseren Kreis irgendwo in der Nähe des primären Leiters so auf, dass seine Ebene vertical steht, sein Mittelpunkt aber in die durch den primären Leiter gelegte Horizontalebene fällt. Wir beobachten keine Funken im Kreise, sobald die Funkenstrecke auf der einen oder der anderen Seite ebenfalls in die Horizontalebene fällt, in anderen Lagen der Funkenstrecke aber treten mehr oder minder lange Funken auf. Da Auslöschung in zwei diametral entgegengesetzten Punkten eintritt, ist das α unserer Formel hier stets gleich Null, ϑ wird dann gleich Null, wenn die Funkenstrecke in die Horizontalebene fällt. Wir schliessen daraus: Erstens, dass die Linien der magnetischen Kraft in der Horizontalebene überall senkrecht stehen und im Raume also Kreise um die primäre Schwingung bilden, wie es auch die Theorie verlangt. Zweitens, dass die Linien der electrischen Kraft in den Punkten der Horizontalebene in diese Ebene selbst und überall im Raume also in die durch die primäre Schwingung gelegten Ebenen fallen, was ebenfalls

auch von der Theorie gefordert wird. Entfernen wir in irgend einer der hier betrachteten Lagen durch Drehung des Kreises um seine Axe die Funkenstrecke aus der Horizontalebene, so nimmt die Funkenlänge zu, bis die Funken im höchsten oder tiefsten Punkt des Kreises anlangen, woselbst sie Längen bis zu 2—3 mm erlangen. Dass die auftretenden Funken der Grundschwingung des Kreises angehören, wie es unsere Theorie verlangt, und nicht etwa der ersten Oberschwingung, was zu vermuthen nahe liegt, kann auf verschiedene Weise nachgewiesen werden. So zeigt man durch kleine Aenderungen am Kreise, dass die Schwingung, welche diese Funken hervorruft, in Resonanz steht zur primären Schwingung, was für die Oberschwingungen nicht zutrifft. Ferner erlöschen die Funken, wenn man den Kreis durchschneidet in den Punkten, in welchen er die Horizontalebene durchsetzt, obwohl diese Punkte in Hinsicht der ersten Oberschwingung Knotenpunkte sind.

Halten wir nun die Funkenstrecke im höchsten Punkte fest und drehen den Kreis um eine verticale, durch seinen Mittelpunkt und die Funkenstrecke gelegte Axe, so finden wir, dass während einer vollen Drehung die Funken zweimal einen Maximalwerth erreichen und zweimal entweder Null werden oder doch der Auslöschung nahe kommen. Offenbar sind die Lagen, in welchen ersteres eintritt, diejenigen, in welchen die Richtung der electrischen Kraft in die Ebene des Kreises fällt ($\varpi = 0$); die Lagen aber, in welchen letzteres eintritt, sind diejenigen, in welchen jene Richtung auf dieser Ebene senkrecht steht ($\varpi = 90^0$). Wir haben also nunmehr ein Mittel, die Richtung der electrischen Kraft in jedem Punkte zu erkennen. Ich habe für eine Reihe von Punkten die Lage, in welcher die Funken sehr kurz wurden oder völlig verlöschten, aufgesucht und dieselben unmittelbar nach der Natur aufgenommen. Der untere Theil der Zeichnung (Fig. 11) gibt die Resultate. *AA'* ist der primäre Leiter, die geraden Linien *mn* sind die Projectionen des secundären Leiters auf die Horizontalebene, doch sind nicht alle beobachteten Lagen in die Zeichnung aufgenommen. Die kurzen Geraden, welche auf jenen senkrecht stehen,

geben die Richtung der Kraft. Da diese Kraft nirgends Null wird, wenn man von der Kugel A zur Kugel A' geht, so wechselt sie ihr Zeichen nicht; es war also erlaubt, die Senkrechten mit Pfeilspitzen zu versehen in der Art, wie es geschehen ist. An die Zeichnung knüpfen wir die folgenden Bemerkungen:

1. Die Vertheilung der Gesammtkraft in der Nähe der geradlinigen Schwingung ist sehr ähnlich der Vertheilung der electrostatischen Kraft, welche von den Enden der Schwingung ausgeht. Insbesondere stimmt die Richtung der Gesammtkraft in der Nähe der Mitte der Schwingung überein mit derjenigen der electrostatischen Kraft; die derselben entgegenstehende electrodynamische Kraft wird also überwältigt. Auch die Theorie ergibt, dass in diesen Gegenden die Kraft der Induction schwächer ist als die electrostatische Kraft.

2. Doch bemerkt man ganz wohl einen Einfluss der Inductionswirkung. Es erscheinen nämlich die Kraftlinien gewissermassen von der Axe der Schwingung weggedrängt; sie machen einen grösseren Bogen, um von A nach A' zu gelangen, als wenn nur die electrostatische Kraft thätig wäre.[1]) Es erklärt sich dies daraus, dass die Inductionskraft die dem primären Leiter parallele Componente der electrostatischen Kraft schwächt, auf die zum primären Leiter senkrechte Componente aber ohne Einfluss ist.

Die Ebene des secundären Kreises liegt horizontal.

Die Erscheinungen, welche eintreten, wenn die Ebene des secundären Kreises in die Horizontalebene fällt, wollen wir mit Hülfe der oberen Hälfte der Zeichnung (Fig. 11) erläutern. Wir bringen zuerst den Kreis in die Lage I, in welcher sich sein Mittelpunkt in der Verlängerung der primären Schwingung befindet. Dass hier Auslöschung der Funken eintritt, wenn die Funkenstrecke in die Punkte b_1 und b'_1 fällt, dürfen wir schon aus rein geometrischen Gründen aus dem Vorangegangenen schliessen; ebenso dass sich

1) Es trat dies in der grossen Originalzeichnung besser hervor, als in der verkleinerten Copie.

maximale und gleiche Funkenlängen in den Punkten a_1 und a'_1 finden. In meinen Versuchen betrugen diese Funkenlängen 2,5 mm. Verschieben wir nun den Kreis ein wenig seitlich aus der bisherigen Lage heraus in die Lage II. Hier wird der Kreis von magnetischen Kraftlinien durchsetzt, das um den Kreis genommene Integral der Inductionskraft verschwindet nicht, α ist nicht Null. Unser Ausdruck $\alpha + \beta \sin \vartheta$, in welchem α zunächst einen kleinen Werth hat, lässt also, da wir auf das Vorzeichen keine Rücksicht nehmen, zwei verschieden grosse Maxima $\beta + \alpha$ und $\beta - \alpha$ erwarten, welche für $\vartheta = 90^0$ eintreten, und deren Verbindungslinie also auf der Richtung der electrischen Kraft senkrecht steht. Diese zwei Maxima müssen getrennt sein durch zwei Punkte der Funkenlosigkeit in der Nähe des kleineren Maximums. Dem entspricht die Erscheinung. Denn in den Punkten b_2 und b'_2 finden wir zusammengerückt unsere Nullpunkte wieder, dazwischen in den Punkten a_2 und a'_2 maximale Funkenlängen, und zwar in a_2 von 3,5 mm, in a'_2 von 2 mm Länge. Die Linie $a_2 a_2'$ steht nahezu senkrecht auf der Richtung der electrischen Kraft. Damit unsere Erklärung vollständig sei, haben wir noch zu zeigen, dass a_2 der Summe, a'_2 der Differenz der Wirkungen entsprechen müsse. Fassen wir den Fall ins Auge, dass die Funkenstrecke in a_2 liegt. Während die Kugel A positiv geladen ist, treibt die electrische Gesammtkraft in dem a_2 gegenüberliegenden Theile des Kreises die positive Electricität von A weg, sucht also die positive Electricität in eine Kreisbewegung zu setzen, welche in unserer Zeichnung dem Sinne des Uhrzeigers entspricht. Zwischen den Kugeln A und A' ist die electrostatische Kraft zu derselben Zeit von A gegen A' hin gerichtet, die ihr stets entgegengesetzte Inductionskraft ist also in der Nähe der Strombahn auf A zu gerichtet und ist überall im Raume dieser Richtung parallel. Da diese Kraft nun in unserem Kreise in der Nähe der primären Schwingung stärker wirkt als in der Ferne derselben, so sucht auch sie die positive Electricität in eine Kreisbewegung zu setzen, welche dem Sinne des Uhrzeigers entspricht. Beide Ursachen wirken also in a_2 in dem gleichen Sinne und verstärken sich. Ganz

analog zeigt man, dass sie sich in a'_2 schwächen. Die Erscheinung ist sonach vollständig erklärt.

Rücken wir nun mit unserem Kreise der Mitte der primären Schwingung näher nach III. Die beiden Punkte der Auslöschung fallen hier in einen zusammen, das eine Maximum ist verschwunden, dem einen sehr ausgedehnten Gebiet der Auslöschung a'_3 liegt das zweite Maximum a_3 gegenüber mit einer Funkenlänge von 4 mm. Offenbar ist hier $\alpha = \beta$ und die Funkenlänge durch die Formel $a(1 + \sin\vartheta)$ dargestellt. Die Linie $a_3 a'_3$ steht wieder senkrecht auf der Richtung der electrischen Kraft. Nähern wir den Kreis weiter der Mitte der primären Schwingung, so wächst α über β hinaus. Der Ausdruck $\alpha + \beta \sin\vartheta$ wird dann für keinen Werth von ϑ mehr Null, sondern geht zwischen dem Maximalwerth $\alpha + \beta$ und dem Minimalwerth $\alpha - \beta$ hin und her. So zeigt denn auch der Versuch in den fraglichen Lagen des Kreises keine Punkte der Funkenauslöschung mehr, sondern nur Maxima und Minima der Funken. In der Lage IV haben wir in a_4 eine Funkenlänge von 5,5 mm, in a'_4 eine Länge von 1,5 mm. In der Lage V haben wir in a_5 eine Funkenlänge von 6 mm, in a'_5 eine solche von 2,5 mm[1]), in den mittleren Punkten mittlere Längen. Die Verbindungslinie aa' dreht sich beim Uebergang aus der Lage III in die Lage V schnell aus der zur primären Strömung parallelen in die zu derselben senkrechten Richtung, bleibt also stets angenähert senkrecht zur Richtung der electrischen Kraft.

In den zuletzt erwähnten Lagen verdanken die Funken im wesentlichen der Inductionskraft ihre Entstehung. Es war also kein Fehler, wenn ich in meiner ersten Arbeit die Erscheinung in diesen Lagen als eine Inductionswirkung ansprach. Gänzlich unabhängig von electrostatischen Ursachen ist die Funkenbildung indessen auch in diesen Lagen nur dann, wenn wir die Funkenstrecke in die mittlere Lage zwischen Maximum und Minimum bringen, woselbst $\beta \sin\vartheta$ gleich Null wird.

1) In diesen Lagen muss der secundäre Funken vor dem Licht des primären Funkens geschützt werden, wenn der Versuch rein sein soll.

Die übrigen Lagen des secundären Kreises.

Diejenigen Lagen, welche wir noch nicht besprochen haben, und in welchen der secundäre Kreis geneigt ist gegen die Horizontalebene, lassen sich als Uebergangszustände zwischen den besprochenen Lagen auffassen. Ich habe keine Erscheinungen bemerkt, welche sich nicht in den Rahmen der gegebenen Theorie fügten, wohl aber Bestätigungen der Theorie gefunden. Betrachten wir nur einen Fall. Der Kreis liege zunächst in der Horizontalebene in der Lage V, und die Funkenstrecke liege der primären Schwingung zugewandt im Punkte a_5. Der Kreis werde nun um eine horizontale Axe, welche durch seinen Mittelpunkt parallel zur primären Schwingung gelegt ist, gedreht, sodass die Funkenstrecke sich hebt. Die electrische Kraft bildet während der Drehung stets einen rechten Winkel mit der vom Mittelpunkt zur Funkenstrecke gezogenen Geraden, somit ist ϑ stets gleich 90^0. β hat in allen Lagen nahezu den gleichen Werth; α aber ändert sich nahe wie der Cosinus des Neigungswinkels φ der Kreisebene gegen die Horizontalebene, da α den vom Kreise geschnittenen magnetischen Kraftlinien proportional ist. Bezeichnet daher α_0 den Werth von α für die Ausgangslage, so ist der Werth von α in den übrigen Lagen $\alpha_0 \cos \varphi$, und es ist also zu erwarten, dass der Zusammenhang der Funkenlänge mit dem Winkel φ durch den Ausdruck $\alpha_0 \cos \varphi + \beta$, worin $\alpha_0 > \beta$, gegeben sei. Dies bestätigt die Erfahrung. Denn indem wir die Funkenstrecke heben, nimmt die Länge der Funkenstrecke von dem Anfangswerthe von 6 mm an gleichmässig ab, erreicht im höchsten Punkte ihrer Bahn die Länge von 2 mm, sinkt dann aber im zweiten Quadranten weiter bis fast auf Null, wächst wieder bis zu dem kleineren Maximum von 2,5 mm, welches in der Horizontalebene stattfindet, um wieder abzunehmen und nach Durchlaufung derselben Zustände in umgekehrter Richtung zum Anfangswerthe zurückzukehren.

Halten wir während der letzterwähnten Drehung den Kreis fest in derjenigen Lage, in welchem sich die Funkenstrecke im höchsten Punkte ihrer Bahn befindet, so lässt eine verticale Hebung des ganzen Kreises die Funken schwächer

werden und schliesslich fast verschwinden, eine verticale Senkung befördert die Entwickelung der Funken. Befindet sich die Funkenstrecke unter übrigens gleichen Umständen im tiefsten Punkte, so gelten die entgegengesetzten Aussagen. Diese Erscheinungen lassen sich durch rein geometrische Betrachtungen aus dem Vorangegangenen ableiten.

Die Kräfte in grösseren Abständen.

Wir haben oben einen Weg angegeben, die Richtung der electrischen Gesammtkraft in jedem Punkte auf dem Wege des Versuchs zu ermitteln. Es liegt nahe, diesen Weg auch in grösseren Entfernungen zu betreten, und der Versuch erscheint um so lohnender, als die verschiedenen bestehenden Theorien der Electrodynamik in Hinsicht auf die Vertheilung der Kraft in der Umgebung eines ungeschlossenen Stromes weit auseinander gehen. Wir stellen also die Ebene unseres Kreises in die verticale Lage, bringen die Funkenstrecke in den höchsten Punkt und suchen durch Drehung um eine verticale Axe zu ermitteln, in welcher Lage die Funken am längsten sind, in welcher Lage sie verlöschen oder fast verlöschen. Indem wir uns nun zunächst auf 1—1,5 m von der primären Schwingung entfernen, stossen wir auf eine unerwartete Schwierigkeit. Die Maxima und Minima verlieren nämlich, abgesehen von bestimmten Lagen, an Deutlichkeit, sodass eine Einstellung auf dieselben schwer ist, ja in gewissen Punkten werden die Unterschiede der Funkenlängen während der Drehung des Kreises so klein, dass die Angabe einer bestimmten Richtung der Kraft unmöglich wird. Bemerkenswerth ist nun, dass diese Schwierigkeit wieder verschwindet, wenn wir eine Entfernung von etwa 2 m überschritten haben. Allerdings sind die Funken jetzt sehr klein, dieselben müssen im Dunkeln und mit der Lupe beobachtet werden, aber sie erlöschen scharf in einer bestimmten Lage des Kreises und sind am kräftigsten in der dazu senkrechten Lage. In den grösseren Entfernungen nehmen die Funken nur sehr langsam ab. Die äusserste Entfernung, bis zu welcher sie sich verfolgen lassen, habe ich noch nicht feststellen können. Als ich den primären

Leiter in der einen Ecke eines grossen Hörsaales von 14 m Länge und 12 m Breite aufstellte, waren noch in den entferntesten Theilen des Saales die Funken wahrnehmbar, der ganze Raum schien erfüllt von den Schwingungen der electrischen Kraft. In den benachbarten Räumen war freilich auch in geringeren Abständen die Wirkung nicht mehr merklich, durch feste Wände geht sie nur sehr gedämpft hindurch. In dem genannten Hörsaal bestimmte ich nun die Vertheilung der Kraft in folgender Weise: Wo die Richtung der Kraft fest bestimmbar war, wurde sie durch einen Kreidestrich auf dem Boden des Raumes angegeben; wo sie aber nicht wohl bestimmbar war, wurde ein Stern auf den Boden gezeichnet. Die Figur 12 gibt ein verkleinertes Bild eines Theiles der so entstandenen Zeichnung; wir wollen an dieselbe die folgenden Bemerkungen knüpfen:

1. In Entfernungen, welche 3 m übertreffen, ist die Kraft überall parallel der primären Schwingung. Es ist dies offenbar das Gebiet, in welchem nur noch die Inductionskraft wirksam ist, während die electrostatische Kraft schon unmerklich geworden ist. Alle Theorien stimmen darin überein, dass die Kraft der Induction eines Stromelementes abnehme umgekehrt proportional der Entfernung, während die electrostatische Kraft als Differenzwirkung der beiden Pole abnimmt umgekehrt proportional der dritten Potenz der Entfernung. Es ist bemerkenswerth, dass in der Richtung der Schwingung die Wirkung sehr viel schneller abnimmt, als in der dazu senkrechten Richtung, sodass in ersterer die Wirkung sich schon in 4 m Entfernung kaum wahrnehmen lässt, während sie in letzterer Richtung jedenfalls weiter als auf 12 m reicht. Viele der als möglich angenommenen Elementargesetze der Induction werden versagen, wenn sie auf die Uebereinstimmung mit diesen Ergebnissen des Versuchs geprüft werden.

2. Dass in Entfernungen, welche kleiner als 1 m sind, der Charakter der Vertheilung durch die electrostatische Kraft gegeben ist, haben wir schon früher erwähnt.

3. In den Punkten zweier bestimmten Geraden lässt sich die Richtung der Kraft in allen Entfernungen bestimmen. Die

erste dieser Geraden ist die Richtung der primären Schwingung selbst, die zweite ist die auf der Mitte der primären Schwingung errichtete Senkrechte. In der letzteren wird die Grösse der Kraft in keiner Entfernung gleich Null, die Grösse der durch sie erregten Funken nimmt gleichmässig von grösseren zu kleineren Werthen ab. Auch in dieser Hinsicht stehen die Erscheinungen im Widerspruch mit einzelnen der möglichen Elementargesetze, welche ein Verschwinden in bestimmter Entfernung verlangen.

4. Ein eigenthümliches Ergebniss des Versuchs ist die Existenz der Gebiete, in welchen sich die Richtung der Kraft nicht bestimmen lässt, und welche in unserer Zeichnung durch je einen Stern bezeichnet sind. Im Raume bilden diese Gebiete zwei Ringe um die geradlinige Schwingung. Da die Kraft hier in allen Richtungen nahezu gleich stark wirkt, ohne doch gleichzeitig in den verschiedenen Richtungen wirken zu können, so muss sie die verschiedenen Richtungen nacheinander annehmen. Man kann die Erscheinung daher wohl nur dahin deuten, dass die Kraft hier nicht unter gleichbleibender Richtung ihre Grösse ändere, sondern vielmehr bei nahezu gleicher Grösse ihre Richtung ändere, indem sie bei jeder Schwingung die Zeichen der Windrose durchkreist. Ich habe dies Verhalten ebensowenig zu erklären vermocht aus den in unserer vereinfachten Theorie vernachlässigten Gliedern, als aus den Oberschwingungen, welche ja unserer Grundschwingung wohl beigemischt sein mögen. Auch scheint mir, dass keine der Theorien, welche auf die Annahme einer unvermittelten Fernwirkung aufgebaut sind, etwas Aehnliches vermuthen lässt. Eine einfache Erklärung der Erscheinung aber ergibt sich, wenn man für die electrostatische Kraft und die Kraft der Induction verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten zulässt. Denn in den Gebieten, von welchen wir reden, stehen beide Kräfte senkrecht aufeinander und sind von gleicher Grössenordnung; haben dieselben also infolge des durchlaufenen Weges eine merkliche Phasenverschiebung gegeneinander erhalten, so wird ihre Resultante, die Gesammtkraft, bei jeder Schwingung die Richtungen der

Windrose durchlaufen, ohne in einer Lage sich der Null zu nähern.

Eine verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrostatischen und der electrodynamischen Kraft setzt eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit mindestens einer derselben voraus. Es scheint mir daher sehr wahrscheinlich, dass hier die erste Andeutung für eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrischen Fernwirkungen vorliege.

In meiner vorigen Arbeit habe ich angemerkt[1]), dass geringfügige Umstände oft ohne ersichtlichen Zusammenhang die Fähigkeit des primären Funkens, Schwingungen zu erregen, zerstören. Wenigstens einen derartigen Umstand habe ich auf seine gesetzmässige Grundlage zurückführen können. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Beleuchtung des primären Funkens die Befähigung desselben zur Erregung schneller electrischer Bewegungen aufhebt. Beobachtet man also die in einem secundären Leiter inducirten Funken, oder die Funken in einem beliebigen, an den Entladungskreis angeschlossenen Nebenkreis, so sieht man diese Funken erlöschen, sobald in der Nähe des primären Funkens ein Stück Magnesiumdraht abgebrannt oder eine electrische Bogenlampe angezündet wird. Gleichzeitig verliert der primäre Funke dann seinen knallenden Klang. Besonders empfindlich ist der Funke gegen das Licht einer zweiten Entladung. So bleiben die Schwingungen stets aus, wenn man aus den einander zugekehrten Flächen der Polkugeln durch einen isolirten kleinen Leiter Funken zieht, diese Funken mögen noch so unscheinbar sein. Ja, es genügt, eine feine Spitze dem Funken zu nähern oder einen Punkt der inneren Flächen der Polkugeln mit einer Siegellackstange, einem Glasstab, einem Glimmerblättchen zu berühren, um die Natur des Funkens zu verändern und die Schwingungen aufzuheben. Einige naheliegende Versuche scheinen mir zu zeigen, und weitere Versuche werden es gewiss bestätigen, dass auch in den letztgenannten Fällen das Licht einer für das Auge kaum sichtbaren Seitenentladung die wirksame Ursache der Veränderung ist.

1) l. c. p. 425.

Diese Erscheinungen sind offenbar eine besondere Form derjenigen Einwirkung des Lichts auf die electrische Entladung, von welcher ich vor einiger Zeit eine erste Form beschrieben habe, und welche inzwischen auch von den Herren E. Wiedemann, H. Ebert und W. Hallwachs in weiteren Formen studirt worden ist.

Karlsruhe, im Februar 1888.

X. *Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. F. Narr: „Ueber die Leitung der Electricität durch Gase“; von R. Nahrwold.*

Im Februarhefte dieser Annalen ist von Hrn. Narr[1]) eine Abhandlung „Ueber die Leitung der Electricität durch Gase“ erschienen. Hier äussert derselbe eine irrthümliche Ansicht über die Tragweite, die ich den von mir angestellten Beobachtungen über Luftelectricität zuschreibe. Hr. Narr sagt: „Auch er — Nahrwold[2]) — gelangte zu der sehr wahrscheinlichen Folgerung, dass atmosphärische Luft und ebensowohl auch andere Gase nicht statisch electrisirt werden können, und dass der Verlust, den ein mit Electricität belegter Körper in einem Gasraume erleide, nur auf Rechnung des Staubes, der in demselben schwebe, gesetzt werden dürfe.“

Die erstere dieser beiden Behauptungen habe ich in der That als eine sehr wahrscheinliche Folgerung aus den in der zweiten der oben citirten Arbeiten beschriebenen Beobachtungen hingestellt. Wenn ich hier aber von einer statischen Electrisirung eines Gases spreche, so habe ich, was ja auch aus der ganzen Anordnung der Versuche hervorgeht, ein abgeschlossenes Gasquantum im Auge und nicht einzelne Gasmolecüle. Dass ein solches Gasquantum nicht statisch electrisch sein kann, wie z. B. ein fester Körper, glaubte ich

---

1) F. Narr, Wied. Ann. **33.** p. 295. 1888.

2) Nahrwold, Wied. Ann. **5.** p. 460. 1878 u. **31.** p. 448. 1887.

aus den dort angegebenen Versuchen als sehr wahrscheinlich folgern zu dürfen. Ich konnte aus denselben jedoch keinen Schluss ziehen über den Verbleib der z. B. aus einer Spitze ausströmenden Electricität: ob durch sie die einzelnen Luftmolecüle electrisirt und in lebhafte Bewegung gesetzt werden, sodass die Ladung nach der Zufuhr von Electricität sofort — nämlich in der Zeit zwischen der Zuführung und der gleich darauf folgenden Beobachtung — wieder verschwunden ist, ob Dissociationen stattfinden, ob noch andere Verhältnisse ins Spiel kommen, darüber konnte keine Folgerung aufgestellt werden.

Die zweite der oben angeführten Behauptungen, ich halte es auch für sehr wahrscheinlich, „dass der Verlust, den ein mit Electricität belegter Körper in einem Gasraume erleide, nur auf Rechnung des Staubes, der in demselben schwebe, gesetzt werden dürfe“, kann sich nur auf eine Stelle in der ersten der beiden oben citirten Arbeiten vom Jahre 1878 beziehen, in der es p. 495 heisst: „Umgekehrt ist also auch die allmähliche Zerstreuung der Electricität geladener Körper hauptsächlich — wenn nicht lediglich — dem in derselben schwebenden Staube zuzuschreiben, etc.“ Hier, wo von dem grossen Einflusse des Staubes die Rede ist, wird also die Vermuthung ausgesprochen, dass der Verlust von Electricität möglicherweise lediglich dem Staube zuzuschreiben sei, dies keineswegs aber als eine sehr wahrscheinliche Folgerung hingestellt. In der neun Jahre später veröffentlichten Arbeit, worin von der Unmöglichkeit der statischen Electrisirung eines Gases gesprochen wird, komme ich auf diesen Gedanken überhaupt nicht wieder zurück, und Hr. Narr scheint durch eine auf p. 473 nebenbei gemachte Bemerkung zu der Annahme veranlasst zu sein, dass ich die electrische Leitung der Gase durch den in denselben schwebenden Staub erklären wolle. Wenn ich aber hier sage: „Zum Schlusse mögen die Resultate der vorliegenden Arbeit, welche manche Beobachtungen über das Verhalten der Electricität in Gasen und die electrische Leitung der letzteren verständlich machen, zusammengestellt werden, so soll „die electrische Leitung“ noch als abhängig gedacht werden von „über“,

und es wäre — abgesehen davon, dass ich bei anderem Sinne wahrscheinlich eine andere Reihenfolge gewählt hätte — der Deutlichkeit wegen besser gewesen, zu sagen: „... welche manche Beobachtungen über das Verhalten der Electricität in Gasen und über die electrische Leitung der letzteren verständlich machen.“ Der Gedanke an die Möglichkeit eines Missverständnisses hat mir jedoch fern gelegen, zumal ich ja — wie Hr. Narr selbst bemerkt — Thatsachen anführe, „die ein Verschwinden von Electricität in den umgebenden Gasraum unzweifelhaft machen, ohne dass man hierbei dem Staube, der in demselben schwebt, eine besondere Rolle zuweisen könnte.“

Ich bin im Gegentheile von einer Leitung oder Fortführung von Electricität durch Gase, auch wenn Staubtheilchen ausgeschlossen sind, überzeugt und stimme Hrn. Narr durchaus zu, wenn derselbe sagt, dass meine Versuche ihm die Frage nach der Leitung der Electricität durch Gase „vollständig offen zu lassen“ schienen, und dieses Problem „nicht mit einem Anlaufe zu lösen“ sei.

Berlin, im Februar 1888.

XI. *Ueber die Erregung des dynamoelectrischen Stromes; von F. Auerbach.*

(Hierzu Taf. I Fig. 13.)

Die dynamoelectrische Maschine, welche eine der Grundlagen der heutigen Electrotechnik bildet, oder — um es gleich bestimmter zu bezeichnen — die von dieser Maschine gelieferten Ströme, welche dynamoelectrische Ströme genannt werden mögen, sind auch vom rein wissenschaftlichen Standpunkt von hohem Interesse. Von den Gründen, welche diese Behauptung rechtfertigen, genügt es hier, die beiden wesentlichsten anzuführen: einerseits ist die Art, wie diese Ströme zu Stande kommen, also ihre Erregung, eine ganz eigenartige, und andererseits bietet auch der stationäre Zustand, welcher sich schliesslich herstellt, besondere Merkmale und

charakteristische Beziehungen zu den für ihn bestimmenden Factoren dar. Auf den erstgenannten Punkt, also auf die Erregung des dynamoelectrischen Stromes, beziehen sich die nachfolgenden Versuche und Ergebnisse.

Der Definition des dynamoelectrischen Stromes schickt man zweckmässiger Weise diejenige des magnetelectrischen Stromes voraus. Letzterer ist bekanntlich ein Strom, welcher in einer geschlossenen, im magnetischen Felde rotirenden Drahtspule circulirt. Als ein dynamoelectrischer Strom soll nun ein magnetelectrischer Strom bezeichnet werden, welcher dadurch verstärkt worden ist, dass der Spulendraht, oder vielmehr eine ihm gegebene Fortsetzung, um die das Feld erzeugenden Magnete in geeigneter Richtung gewunden wurde, der Art, dass hier das Feld verstärkt wurde, infolge dessen der Spulenstrom u. s. w., eine Reihe von Wechselwirkungen, deren Gesammtheit „dynamoelectrischer Process" heissen möge. Man könnte, und in sprachlicher Hinsicht vielleicht correcter, auch anders definiren, nämlich so, dass man als dynamoelectrischen Strom ausschliesslich die Verstärkung des magnetelectrischen bezeichnet, während nach obiger Definition der dynamoelectrische Strom den magnetelectrischen mit enthält. Letzteres hat indess den Vortheil, dass es den thatsächlichen Verhältnissen in einfacherer Weise entspricht, insofern nämlich ein dynamoelectrischer Strom ohne magnetelectrischen nicht erregt werden kann. In der Praxis wird freilich zwischen den magnetelectrischen und den dynamoelectrischen Maschinen der Gegensatz bestehen, dass erstere möglichst kräftige Stahlmagnete enthalten, letztere dagegen Eisenkörper von grosser Weichheit des Materials (um eine starke Magnetisirung durch den Strom zuzulassen) aber geringem ursprünglichen Magnetismus (weil dieser gegenüber dem dynamoelectrisch erzeugten schliesslich doch keine wesentliche Rolle spielt). Dieser Gegensatz ist aber nur ein quantitativer und ändert nichts an dem Umstande, dass der dynamoelectrische Process mit der Erregung eines magnetelectrischen Stromes beginnt.

Hiernach ist es klar, dass für die Erregung des dynamoelectrischen Stromes in erster Linie der ursprünglich vor-

handene sogenannte remanente Magnetismus der erzeugenden Maschine in Betracht kommt. Trotzdem liegt eine systematische Experimentaluntersuchung hierüber nicht vor, nur gelegentlich sind einige bezügliche Beobachtungen von Fröhlich, Stern u. a. angestellt worden. Zur Ausfüllung dieser Lücke dürften die vom Verf. theils schon vollendeten, theils noch beabsichtigten Beobachtungsreihen beitragen.

Schon die erste derselben, bei welcher Hr. stud. Köbner als zweiter Beobachter freundlichst mitwirkte, hat zu einem überraschenden Ergebnisse geführt. Die vielfach gehegte Anschauung nämlich, dass zur Einleitung des dynamoelectrischen Processes, also zur Erregung des dynamoelectrischen Stromes, das Vorhandensein eines noch so kleinen remanenten Magnetismus, und zwar bei jeder beliebigen Drehgeschwindigkeit der Maschine, genüge, hat sich (und zwar sowohl bei einer Ringmaschine von Gramme, als bei einer Trommelmaschine von Siemens und Halske) als irrig erwiesen; es ist hierzu vielmehr erforderlich, dass die Tourenzahl einen gewissen Werth übersteige, und dieser Werth hängt seinerseits (von Aenderungen des Widerstandes zunächst abgesehen) von der Grösse des remanenten Magnetismus ab. Es existirt also bei dynamoelectrischen Maschinen eine kritische Tourenzahl, und zwar für eine und dieselbe Maschine je nach der Grösse des remanenten Magnetismus eine andere. Lässt man die Maschine mit einer Tourenzahl, welche kleiner ist, als die, dem vorhandenen remanenten Magnetismus entsprechende kritische, laufen, so findet die Erregung eines dynamoelectrischen Stromes so gut wie gar nicht statt.

Der Gang der Beobachtungen ist im grossen und ganzen[1]) folgender. Zunächst wird die Maschine mittelst einer Batterie oder einer anderen Maschine mit dem gewünschten remanenten Magnetismus r versehen; alsdann wird die Maschine mit der Tourenzahl n in Gang gesetzt. Es tritt dann einer der beiden folgenden Fälle ein: die strommessende Tangentenbussole gibt im Beobachtungsfernrohr einen Scalenausschlag

1) Die Einzelheiten werden an anderer Stelle mitgetheilt werden.

von einigen Centimetern, was bei der Empfindlichkeit des Instrumentes bedeutet, dass der Strom sehr schwach ist, oder aber die Scala (von 1 m Länge) geht mit Vehemenz aus dem Gesichtsfelde, was auf einen mehr oder weniger, aber jedenfalls starken Strom schliessen lässt. Im ersten Falle ist zu schliessen, dass, wenn N die kritische Tourenzahl ist, $n < N$ ist, im zweiten Falle, dass $n > N$ ist. Im ersten Falle ist der dynamoelectrische Strom nicht erregt worden, der beobachtete Strom ist ein rein oder nahezu rein magnetelectrischer; im zweiten Falle ist der dynamoelectrische Strom zu Stande gekommen, und zwar in einer den magnetelectrischen weit übertreffenden Stärke.

Man wird sich die Frage vorlegen, wie es kommt, dass eine so merkwürdige und auffallende Erscheinung nicht längst beobachtet worden ist. Diese Frage ist nicht schwer zu beantworten. Um nämlich das Bild der Erscheinung in der oben geschilderten Schärfe und Deutlichkeit zu erhalten, muss man mit sehr kleinen remanenten Magnetismen arbeiten; hier stehen die beiden unterschiedenen Fälle einander am schroffsten gegenüber. Je grösser der remanente Magnetismus ist, desto weniger schroff wird der Uebergang. Er bleibt zwar für den, welcher schon mit kleinen Werthen von r beobachtet hat, immer noch deutlich genug, um den Grenzwerth N festzustellen; einem unvorbereiteten Beobachter aber würde die Discontinuität vermuthlich entgehen. Beobachtungen bei sehr kleinem r sind aber, wie gesagt, in der That noch nicht systematisch angestellt worden. Es ist auch klar, weshalb die Erscheinung, je grösser r ist, desto mehr an Schärfe verlieren muss; einfach deshalb, weil der magnetelectrische Strom selbst um so stärker wird.

Es würde sehr zeitraubend sein, wollte man für jedes r das zugehörige N bestimmen; denn wenn sich z. B. das zuerst gewählte n als zu klein erwiesen hat, müsste man, ehe man es mit einem grösseren n versucht, erst das ursprüngliche, durch den ersten Versuch modificirte r wieder herstellen, und dies jedesmal wiederholen, bis N gefunden ist. Es möge bemerkt werden, dass dieses N sich alsdann durch eine sehr eigenthümliche Erscheinung zu erkennen gibt: der

Ausschlag ist anfangs klein, gerade als ob n noch zu klein wäre, aber nach einigen Secunden wächst er, und zwar immer schneller, bis schliesslich die Scala verschwindet. Aber, wie gesagt, es würde zu zeitraubend sein, lauter solche Beobachtungsreihen anzustellen. Es hat sich auch gezeigt, dass dies nicht nothwendig ist, dass man sich vielmehr nur eine grössere Anzahl, auf verschiedene r bezügliche obere und untere Grenzen für N zu verschaffen braucht, um die Curve für N selbst mit grosser Genauigkeit zwischen ihnen hindurch legen zu können. So sind die beiden Curven für die Gramme'sche und für die Siemens'sche Maschine entstanden; die erstere ist in der Fig. 13 dargestellt; die Grenzwerthe, die beobachtet wurden, sind durch Pfeilspitzen angedeutet.

Wie man sieht, nimmt die kritische Tourenzahl mit wachsendem remanentem Magnetismus ab; es geschieht dies bei beiden Maschinen in ganz entsprechender Weise (die absoluten Verhältnisse sind natürlich nicht vergleichbar, da die Maschine S kleiner und anders geschaltet als G ist). Die Abnahme erfolgt im ersten Theile nach einem hyperbolischen Gesetz, im zweiten Theil dagegen geradlinig. In einem bestimmten Punkte trifft also die Curve die Abscissenaxe; bei grösseren remanenten Magnetismen ist demgemäss die kritische Tourenzahl gleich Null, d. h. der dynamoelectrische Strom wird unter allen Umständen erregt.

Durch Einschaltung von Widerständen in den Stromkreis wird der Charakter der Curve nicht geändert, nur rückt dieselbe höher hinauf.

Die hier behandelte Erscheinung liefert die experimentelle Bestätigung für ein Ergebniss der von Clausius aufgestellten Theorie der dynamoelectrischen Maschine. [1]) Diese Theorie führt nämlich zu einer Endgleichung von der Form:

$$E = i f(i, n),$$

wo E die electromotorische Kraft, i die Stromstärke und f eine bestimmte Function von i und n ist. Ersetzt man nun E nach dem Ohm'schen Gesetze durch wi, wo w der Widerstand ist, so erhält man:

$$wi = i f(i, n).$$

1) Clausius, Wied. Ann. **20.** p. 353. 1883.

Diese Gleichung hat zwei Wurzeln, nämlich $i = 0$ und $i = \varphi (n, w)$, wo φ eine von Clausius ausgerechnete Function von n und w ist. Für solche Werthe von n und w, welche brauchbare Werthe von φ ergeben, wird man selbstverständlich die letztere Wurzel zu wählen haben; brauchbar sind aber offenbar nur reelle und positive Werthe; da nun φ für Werthe von n, welche kleiner als ein gewisser sind, negativ wird, hat man für diese Fälle, d. h. für kleine Tourenzahlen, die Wurzel $i = 0$ zu wählen. Das theoretische Ergebniss lautet also mit Clausius' eigenen Worten: „Für kleine Drehungsgeschwindigkeiten gibt die Maschine keinen (d. h. keinen dynamoelectrischen) Strom, sondern erst von einer gewissen Drehungsgeschwindigkeit an beginnt ihre Wirksamkeit.“ Die mitgetheilten Beobachtungen zeigen, dass dies thatsächlich der Fall ist.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass Clausius selbst das von ihm aus der Theorie abgeleitete Ergebniss auf den Fall anwendet, dass eine Dynamomaschine mit anfangs kleiner, aber rasch wachsender Tourenzahl in Gang gesetzt wird; es werden dann einige Touren stromlos gemacht werden, und diese Touren kann man die todten Touren nennen.[1]) Ganz anderer Art ist die hier behandelte Erscheinung. Die Tourenzahl ist in jedem einzelnen Falle von vornherein constant; ist sie kleiner als die kritische, so bleibt der dynamoelectrische Strom fast gänzlich aus, die Maschine mag in Gang erhalten werden, solange sie wolle; die Stromlosigkeit ist also hier eine dauernde Erscheinung. Diese Erscheinung muss als die allgemeine nnd wahre Bestätigung des von Clausius gewonnenen theoretischen Resultates bezeichnet werden.

Am Schlusse seiner Abhandlung leitet Clausius für den von ihm herangezogenen Fall der todten Touren eine

1) Die obige Erläuterung verdanke ich einer gütigen brieflichen Mittheilung von Hrn. Geheimrath Clausius; die betreffende Stelle in seiner Abhandlung kann deshalb zu Missverständnissen Anlass geben, weil auch bei einer gleich mit der definitiven Tourenzahl in Gang gesetzten Maschine die ersten Touren häufig todte Touren genannt werden, weil sie, wenn auch nicht stromlos sind, so doch noch nicht den vollen Strom geben — eine Erscheinung, welche auf die Zeitdauer des dynamoelectrischen Processes zurückzuführen ist.

Beziehung ab, von der es nahe liegt, sie auch auf unseren Fall anzuwenden. Man müsste zu diesem Zwecke statt der in jener Gleichung vorkommenden Stromstärke i_1, welche dem remanenten Magnetismus r entspricht, diesen selbst einführen, und zwar nach der von Clausius benutzten Frölich'schen Formel $r = Ai_1 / (1 + \alpha i_1)$. Thut man dies, so findet man, dass der Coëfficient von r^2 im Zähler fortfällt, die Gleichung also die Form annimmt:

$$N = \frac{ar + b}{cr^2 + dr + e};$$

ferner muss für $r = 9$ $N = \infty$ werden, woraus $e = 0$ folgt; die Gleichung nimmt also die Form an:

$$N = \frac{1}{r} \cdot \frac{ar + b}{cr + d},$$

in welcher sie zur Darstellung der beschriebenen Erscheinung in der That geeignet ist, wenigstens in qualitativer Hinsicht; zur quantitativen Vergleichung müsste man die Werthe der Coëfficienten $abcd$ näher verfolgen.

Noch auf eine ganz andere Weise lässt sich ein, zunächst wenigstens qualitatives Verständniss der Erscheinung gewinnen, nämlich durch Betrachtung der einzelnen Phasen des dynamoelectrischen Processes. Die erste Phase desselben besteht darin, dass der remanente Magnetismus r einen Strom erzeugt, dessen Stärke man, da er mit r und der Tourenzahl n proportional ist, gleich prn setzen kann. Die zweite Phase besteht darin, dass dieser Strom neuen Magnetismus erzeugt, und zwar, wenn vorläufig auch hier Proportionalität angenommen wird, den Magnetismus $prn.q$. Die dritte Phase ist wieder eine stromerzeugende, und der erzeugte Strom hat die Stärke $prn.q.pn$. So geht das fort, und der gesammte dynamoelectrische Strom lässt sich durch die unendliche Reihe:

$$i = prn(1 + pqn + (pqn)^2 + \cdots)$$

darstellen. Diese Reihe ist convergent oder divergent, je nachdem $n < 1/pq$ oder $n > 1/pq$ ist, d. h. je nachdem n einen bestimmten, für eine und dieselbe Maschine constanten Werth nicht erreicht oder übersteigt. Eine dynamoelectrische Maschine, deren Eisenmassen unbegrenzt dem proportionalen

Magnetisirungsgesetze gehorchen, würde sich also höchst eigenthümlich verhalten: für Tourenzahlen unterhalb einer gewissen Zahl (und zwar stets derselben, wie gross auch r sein möge) würde sie nur einen schwachen Strom von der Grössenordnung des magnetelectrischen Stromes liefern (z. B. für $n = 1/2pq$ einen doppelt so starken), für grössere n dagegen einen Strom, der gegenüber dem magnetelectrischen als unendlich stark zu bezeichnen wäre. Thatsächlich ist das Verhalten in zweifacher Hinsicht ein anderes; eine kritische Tourenzahl existirt zwar wirklich, aber sie wird nicht durch eine Constante, sondern durch eine Function des remanenten Magnetismus dargestellt; und zweitens ist oberhalb der kritischen Tourenzahl die Stromstärke zwar sehr gross, aber nicht unendlich. Beide können in einer Abweichung des Magnetisirungsgesetzes von der Proportionalität, welche oben vorläufig angenommen wurde, ihren Grund haben, und in der That ist bekanntlich diese Abweichung eine doppelte: für kleine, magnetisirende Kräfte ist die Magnetisirung stärker, für grosse schwächer, als sie bei Proportionalität sein müsste, und nur für mittlere Kräfte entspricht sie dieser letzteren. In der obigen Reihe ist demnach q keine Constante, sondern eine Grösse, welche r enthält und zunächst zunimmt, woraus zu folgern ist, dass N mit wachsendem r abnimmt — übereinstimmend mit der beobachteten Erscheinung. Andererseits geht q für starke Ströme in eine abnehmende Grösse über und bewirkt dadurch, dass die in diesem Falle sonst divergente Reihe sich in eine convergente, wenn auch von beträchtlichem Summenwerthe, verwandelt.

Eine weitere Untersuchung soll dem Einflusse des remanenten Magnetismus auf den definitiven Gleichgewichtszustand des dynamoelectrischen Stromes gewidmet sein.

Breslau, Januar 1888.

XII. *Ueber den Magnetismus organischer Verbindungen; von S. Henrichsen.*

(Hierzu Taf. I Fig. 14—20.)

Aus dem ungeheuren Materiale von chemischen Verbindungen, die jetzt zur Verfügung stehen, habe ich für meine Untersuchungen organische Verbindungen aus der Reihe der Fettkörper gewählt. Diese Gruppe von Verbindungen scheint mir für physikalisch-chemische Untersuchungen besonders geeignet sowohl wegen der homologen Reihen und zahlreichen Isomerien, als auch weil eine bedeutende Anzahl dieser Verbindungen ohne allzu grosse Unkosten und allzu viele Arbeit rein dargestellt werden kann. Ich habe mich bisher ausschliesslich an Flüssigkeiten gehalten, da diese viel leichter als feste Körper oder Gase zu behandeln sind. Meine ersten Präparate, ungefähr $^1/_4$ der ganzen Sammlung, sind mit grosser Sorgfalt von Hrn. Dr. Wleügel, Amanuensis am chemischen Laboratorium hier, dargestellt und gereinigt. Das übrige habe ich grösstentheils aus der Fabrik des Hrn. Kahlbaum in Berlin bezogen und selbst nach den gewöhnlichen Methoden gereinigt. Einige Präparate gehören Hrn. Prof. Brühl in Freiburg, der sie mit liebenswürdiger Zuvorkommenheit zu meiner Verfügung stellte, und dem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche. Ich habe die fertigen Präparate keiner chemischen Untersuchung unterworfen. Sie wurden als hinlänglich rein angesehen, wenn sie nach sorgfältiger Fractionirung einen mehr oder weniger constanten Siedepunkt zeigten, der mit dem von anderen Forschern in der letzteren Zeit gefundenen übereinstimmt. Bei der Berechnung der Resultate ist die Kenntniss der specifischen Gewichte nothwendig. Für die meisten Substanzen liegen schon hinlänglich genaue Bestimmungen in der chemischen Literatur vor; diese habe ich benutzt. Nur für einige wenige war die Abweichung zwischen den verschiedenen Angaben so gross, dass ich eigene Bestimmungen unternehmen musste. Dies gilt namentlich von den Amylver-

bindungen. Die Präparate von Hrn. Brühl und Wleügel sind von den Herren selbst bestimmt.

Bei den magnetischen Messungen benutzte ich eine Torsionsmethode, die im wesentlichen mit derjenigen des Hrn. G. Wiedemann übereinstimmt. Die betreffenden Flüssigkeiten wurden in ein kleines Glasgefäss gefüllt, das zwischen den zugespitzten Halbankern eines grossen Electromagnets an zwei Coconfäden bifilar aufgehängt war. Das Gefäss war mit einem kleinen Spiegel versehen, und dessen Stellung wurde mit Fernrohr und Scala abgelesen. Wenn eine Messung vorgenommen werden sollte, wurde der Electromagnet erregt; das Gefäss weicht dabei in der einen oder anderen Richtung aus. Der Torsionsapparat wird gedreht, bis das Gefäss eine bestimmte Stellung — den Nullpunkt der Scala spiegelnd — einnimmt; dann wird der Strom geöffnet und die Einstellung der Spiegel wieder abgelesen. Der Winkel, um den sich das Gefäss gedreht hat, misst die Torsion und damit auch die magnetische Anziehung oder Abstossung.

Die Messungen zerfallen in zwei getrennte Reihen mit verschiedenen Instrumenten und verschiedener Anordnung der Beobachtungen. Bei den älteren Messungen, die mit den Präparaten des Hrn. Wleügel angestellt sind, hatte ich mein Augenmerk ausschliesslich darauf gerichtet, den Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften der Körper und der chemischen Constitution zu erforschen. Später wurde die Abhängigkeit von der Temperatur und der magnetischen Kraft untersucht, wozu neue Instrumente und eine neue Anordnung der Beobachtungen erforderlich war.

Aeltere Messungen.

Bei diesen Messungen, von denen ich schon früher in den Annalen[1]) ein vorläufiges Referat gegeben habe, benutzte ich einen grossen hufeisenförmigen Electromagnet, *A* Fig. 14, dessen Polflächen einen Durchmesser von 10 cm hatten. Auf die Polenden wurden zwei Halbanker in solcher Stellung angebracht, dass ihre Spitzen sich in einem gegenseitigen

1) S. Wleügel u. S. Henrichsen, Wied. Ann. 22. p. 121. 1884.

Abstande von 3 cm befanden, und dazwischen wurde das Glasgefäss *E* in der in Fig. 15 angedeuteten Stellung eingehängt. Auf dem Tische des Electromagnets war ein Glaskasten *B*, der wieder den Torsionsapparat *C* trug, luftdicht befestigt. Letzterer war mit zwei horizontalen Stäbchen *D*, Fig. 16, versehen; von diesem wurden zwei Fäden zum Platze des Beobachters geführt und dort mehrmals um die Axe eines kleinen Rades gewunden. In dieser Weise konnte der Torsionsapparat mit grosser Leichtigkeit und Genauigkeit eingestellt werden. Der magnetisirende Strom wurde von 16 bis 18 Bunsen'schen Elementen geliefert und das Moment des Electromagnets mittelst eines in der Nähe aufgestellten Magnetometers mit Spiegelablesung gemessen. Das Glasgefäss hatte die in Fig. 17 in halber Grösse dargestellte Form. Ein Glasrohr *G* von 4 cm Länge und 0,7 cm Durchmesser ist das eigentliche Gefäss; dies ist mit zwei Capillarröhrchen *H* versehen, die zum Einfüllen und Ausleeren der Flüssigkeiten dienten. Bei *J* ist an den Röhren ein kleiner Spiegel befestigt und bei *K* ein Bügel aus Messingdraht, der genau in den Aufhängehaken *L* passt. An der unteren Seite des Gefässes ist ein kleiner Glasstab befestigt, der eine mit Quecksilber gefüllte Kugel trägt. Die Kugel schwebte in einer Mischung von Wasser und Glycerin und diente dazu, die Schwingungen zu dämpfen.

Wie schon früher erwähnt, wurde das Gefäss an zwei Coconfäden aufgehängt. Diese sind aber ziemlich dehnbar, und da das Gefäss bald leer, bald mit Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte gefüllt benutzt wurde, war vorauszusehen, dass es nicht immer in derselben Höhe hängen blieb, was möglicher Weise einen Einfluss auf die Grösse der Anziehung oder Abstossung haben konnte. Die Drehwage war indess nicht so eingerichtet, dass die Fäden gehoben oder gesenkt werden konnten. Es wurde deshalb nothwendig, voraus zu prüfen, ob eine kleine Verschiebung in verticaler Richtung einen merkbaren Einfluss auf die Resultate haben könnte. Das Gefäss wurde zu dem Zwecke mit einem Gewicht belastet, dass ungefähr so gross wie das

Gewicht der schwersten Flüssigkeit war. Hierbei trat keine merkbare Veränderung ein; dasselbe Resultat zeigte sich, wenn die Belastung verdoppelt wurde.

Nach diesen Voruntersuchungen wurden die eigentlichen Messungen begonnen und nach dem untenstehenden Schema durchgeführt. Die Flüssigkeiten wurden alle mit Wasser verglichen; zuerst wurde eine Messung mit leerem Gefäss gemacht, dann wurde Wasser eingefüllt und eine neue Messung gemacht. In derselben Weise wurde mit der Flüssigkeit, dann wieder mit Wasser, wieder mit Flüssigkeit, nochmals mit Wasser und endlich mit dem leeren Gefäss beobachtet. Jede Messung wurde dreimal wiederholt, und zwischen jeder Ablesung wurde der Strom geöffnet und wieder geschlossen. Die Zahlen sind die in den Spiegeln abgelesenen Scalentheile; *T* bedeutet den Torsionsapparat, *M* das Magnetometer. Die Zeichen + und − deuten beziehungsweise Anziehung und Abstossung an.

		Gefäss leer.		
M	126,0	126,7	128,0	M. 126,9
T	+84,6	+85,3	+87,3	+85,5
		Wasser.		
M	131,5	129,8	130,0	M. 130,4
T	−214,5	−209,1	−208,8	−210,8
		Aethylalkohol.		
M	131,5	130,6	130,0	M. 130,7
T	−161,8	−157,7	−154,8	−158,1
		Wasser.		
M	131,3	130,4	129,7	M. 130,5
T	−216,0	−210,8	−207,0	−211,3
		Aethylalkohol.		
M	120,5	129,7	128,4	M. 129,5
T	−158,6	−155,2	−150,0	−154,9
		Wasser.		
M	129,5	128,3	128,0	M. 128,6
T	−208,4	−202,6	−202,4	−204,5
		Gefäss leer.		
M	127,2	125,2	125,8	M. 126,1
T	+86,0	+83,6	+85,2	+85,0.

Die Stromstärke ist während der Messungen allmählich gesunken; der Unterschied zwischen dem grössten und und kleinsten Werthe ist aber so klein, dass ich innerhalb dieser Grenzen ohne Bedenken den in dem Gefäss und den Flüssigkeiten hervorgebrachten Magnetismus den Ablenkungen des Magnetometers proportional und folglich die Anziehung, resp. Abstossung dem Quadrate desselben proportional gesetzt habe. Untersuchungen über die Abhängigkeit des Magnetismus von der magnetisirenden Kraft, die ich später angestellt habe, zeigen, dass dieser Annahme der Wirklichkeit wenigstens sehr nahe liegt. Werden in dieser

Weise die oben gefundenen Zahlen für dieselbe magnetisirende Kraft (130,5) umgerechnet, so erhält man die in Columne *a* der folgenden Tabelle angeführten Werthe.

	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Gefäss leer . . .	+ 90,4	+ 90,3	+ 91,0	+ 90,9		
„ + Wasser .	−211,1	−217,5	−211,3	−217,7	−210,6	−217,0
„ + Alkohol .	−157,6	−161,6	−157,3	−161,4.		

An diesen Zahlen sind noch einige Correctionen anzubringen. Wegen der bifilaren Aufhängung ist die Torsionskraft dem Gewichte des Gefässes und dem Sinus des Torsionswinkels a proportional. Die Gewichte sind auf dasjenige des leeren Gefässes reducirt; die kleine Correction bei Umrechnung von $\operatorname{tg} 2a$ zu $2 \sin a$ ist mittelst einer Correctionscurve graphisch bestimmt. Die so corrigirten Werthe sind in der Columne *b* verzeichnet. Endlich ist dem Magnetismus der verdrängten Luft Rechnung zu tragen.

Ist der Magnetismus des Wassers gleich −100, so ist der der Luft nach E. Becquerel bez. +3,77 und 3,3, nach Faraday 3,83 und 3,54, nach meinen Versuchen 3,9 und 4,0. Bei den Berechnungen habe ich ihn zu 3,8 angenommen. Ist also der Magnetismus der Flüssigkeit und des Glases in der Luft und der der verdrängten Luft gleich f, G und l, der beobachtete Magnetismus a, so ist der der Flüssigkeit im Vacuum $f = a - G + l$.

Alles, was die Darstellung und Reinigung der Präparate, sowie die Bestimmung der Siedepunkte und der specifischen Gewichte betrifft, ist nach den Angaben des Hrn. Wleügel notirt. Die specifischen Gewichte gelten für 20° gegen Wasser von 4°. Die in Klammern stehenden Zahlen geben die Reduction auf den luftleeren Raum an, die darin zuerst erwähnte Zahl ist der Magnetismus der Luft.

Methylalkohol.

Eine Portion von Kahlbaum wurde über frisch gebrannten Kalk zum Trocknen während beinahe zweier Monate gestellt und dann in einem Linnemann'schen Deflegmator rectificirt. Das Präparat siedete zwischen 65,1—65,3° unter 761,6 mm Druck. Specifisches Gewicht $d_{20/4} = 0{,}795$.

Wasser	−239,1	241,2	242,4	M.	−240,9	(+9,2 = − 231,7),
Methylalkohol	−182,7	183,1			−182,9	(+9,2 = − 173,7).

Normaler Propylalkohol.

Normaler Propylalkohol von Kahlbaum wurde längere Zeit über frisch gebranntem Kalk getrocknet und wiederholt rectificirt. Siedepunkt 97,5—97,7⁰ bei 751,5 mm; $d^{20}/_{4} = 0{,}804$.

Propylalkohol	−351,7	361,4	365,3	M.	−415,7	(+15,8 = − 399,9),
Wasser	−412,5	418,9			−359,5	(+15,8 = − 343,7).

Isobutylalkohol.

Isobutylalkohol von Kahlbaum wurde wie die vorhergehenden destillirt, getrocknet und rectificirt. Siedepunkt 107,3—107,5 bei 757,2 mm; $d^{20}/_{4} = 0{,}802$.

Wasser	−416,6	418,3	419,1	M.	−417,0	(+15,8 = − 401,0),
Isobutylalkohol	−366,1	366,7			−366,4	(+15,8 = − 350,6).

Aethylsulfid.

Das Sulfid wurde durch Einwirkung von Kaliumäthylsulfat auf Kaliumsulfid dargestellt; es wurde durch Behandlung mit einer alkalischen Lösung von Kaliumäthylsulfat von Mercaptan befreit. Nach Waschen, Trocknen und sorgfältiger Rectification wurde der zwischen 91,7—92,0⁰ bei 756,2 mm siedende Theil aufgesammelt; $d^{20}/_{4} = 0{,}836$.

Wasser	−358,0	357,5	356,8	M.	−357,4	(+13,6 = − 343,8),
Aethylsulfid	−318,8	316,7			−317,7	(+13,6 = − 304,1).

Propylsulfid.

Normales Propylbromid wurde mit in Alkohol gelöstem Kaliumsulfid behandelt. Das Destillat wurde mit Wasser gefällt, mit alkalischer Kaliumpropylsulfatlösung digerirt, gewaschen, getrocknet und rectificirt. Die zwischen 143,1 bis 143,5⁰ bei 753,5 mm siedende Portion wurde benutzt. $d^{20}/_{4} = 0{,}838$.

Wasser	−387,4	391,4	387,4	M.	−388,8	(+14,7 = − 374,1),
Propylsulfid	−355,0	353,8			−354,4	(+14,7 = − 339,7).

Propylchlorid.

Salzsäuregas wurde in eine Lösung von Zinkchlorid in normalem Propylalkohol von Kahlbaum geleitet. Nach Waschen, Trocknen und Rectification wurde ein bei 46,35 bis 46,6⁰ unter 758,5 mm siedendes Product erhalten; $d^{20}/_{4} = 0{,}890$.

Wasser	−399,8	396,2	397,6	M.	−397,8	(+15,1 = − 382,7),
Propylchlorid	−356,2	357,2			−356,8	(+15,1 = − 341,7).

Aethylbromid.

Wurde aus absolutem Alkohol von Kahlbaum, amorphem Phosphor und Brom dargestellt. Nach Waschen, Trocknen über Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid wurde das Präparat wieder destillirt. Der grösste Theil ging bei 38,26—38,36° unter 752,8 mm über; $d^{20}/_4 = 1,464$.

Wasser	−370,4	370,0	368,4	M.	−369,6	(+14,0 = − 355,6),
Aethylbromid	−370,6	371,0			−370,8	(+14,0 = − 356,8).

Propylbromid.

Wurde aus normalem Propylalkohol von Kahlbaum, Phosphor und Brom dargestellt. Das Destillat wurde gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, rectificirt, mit Silber geschüttelt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und aufs neue rectificirt. Siedepunkt 71,3 — 71,9° bei 757,3 mm; $d^{20}/_4 = 1,361$.

Wasser	−288,2	290,0	294,2	M.	−290,8	(+11,0 = − 279,8),
Propylbromid	−291,0	292,6			−291,8	(+11,0 = − 280,8).

Isobutylacetat.

Isobutylalkohol von Kahlbaum wurde getrocknet und rectificirt und mit Natriumacetat und Schwefelsäure in Acetat übergeführt. Nach Waschen, Trocknen und sorgfältiger Rectification wurde ein Theil zwischen 114,0—115° bei 729,6 mm gesammelt; $d^{20}/_4 = 0,870$.

Wasser	−294,0	295,2	293,6	M.	−294,2	(+11,2 = − 283,0),
Isobutylacetat	−246,8	248,0			−247,4	(+11,2 = − 236,2).

Methylacetat.

Aus Methylalkohol von Kahlbaum in derselben Weise wie Isobutylacetat dargestellt. Der angewandte Theil siedet bei 56,1—56,4° unter 750,8 mm; $d^{20}/_4 = 0,934$.

Wasser	−298,2	297,0	298,1	M.	−297,7	(+11,3 = − 286,4),
Methylacetat	−227,9	228,3			−228,1	(+11,3 = − 216,8).

Propyljodid.

Aus normalem Propylalkohol, Jod und Phosphor dargestellt. Das gereinigte Product wurde mit Silberfolie geschüttelt, getrocknet und fractionirt. Siedepunkt 101,6—101,8° bei 745,8 mm; $d^{20}/_4 = 1,743$.

Wasser	−292,4	291,0	289,5	M.	−291,0	(+11,0 = − 280,0),
Propyljodid	−337,6	336,9			−337,3	(+11,0 = − 326,3).

Isopropylalkohol.

Isopropylalkohol von Kahlbaum wurde über frisch gebranntem Kalk getrocknet und wiederholt rectificirt. Der grösste Theil ging bei 82,5 – 83,5° und 768,7 mm über; $d\,^{20}/_4 = 0{,}787$.

Wasser	−332,3	333,4	333,0	M.	−332,9	(+12,7 = − 320,2),
Isopropylalkoh.	−281,7	281,1			−281,4	(+12,7 = − 268,7).

Aethyljodid.

Aus Alkohol, Jod und Phosphor in derselben Weise wie Propyljodid dargestellt. Nach gehörigem Trocknen und Fractioniren wurde ein Theil bei 72,2—72,3° unter 757,1 mm gesammelt; $d\,^{20}/_4 = 1{,}932$.

Wasser	−340,0	342,0	341,4	M.	−341,1	(+13,0 = − 328,1),
Aethyljodid	−407,3	407,7			−407,5	(+13,0 = − 394,5).

Aethylalkohol.

Absoluter Alkohol von Kahlbaum wurde mehrere Monate über Kalk hingestellt und dann fractionirt. Der grösste Theil destillirte bei 78,57—78,60° unter 760,3 mm; $d\,^{20}/_4 = 0{,}789$.

Wasser	−308,5	308,3	307,6	M.	−308,0	(+11,7 = − 296,3),
Aethylalkohol	−252,3	252,0			−252,2	(+11,7 = − 240,5).

Methyljodid.

Eine Portion Jodid wurde mit Silberfolie geschüttelt, getrocknet und rectificirt. Siedepunkt 42,8 – 43,0° bei 757,7 mm; $d\,^{20}/_4 = 2{,}282$.

Wasser	−244,5	246,5	244,6	M.	−245,2	(+9,3 = − 235,9),
Methyljodid	−320,1	323,1			−321,6	(+9,3 = − 312,3).

Methylsulfid.

Das Sulfid wurde aus Kaliummethylsulfat und Kaliumsulfid dargestellt. Das Destillat wurde mehrere Stunden mit einer alkalischen Lösung von Kaliummethylsulfat digerirt, gewaschen, getrocknet und rectificirt. Der grösste Theil ging bei 37,0—37,2° unter 743,9 mm über; $d\,^{20}/_4 = 0{,}848$.

Wasser	−325,4	322,8	324,0	M.	−324,0	(+12,3 = − 311,7),
Methylsulfid	−281,6	282,4			−282,0	(+12,3 = − 269,7).

Die Temperatur schwankte während der ganzen Untersuchung nur zwischen 17 und 20°. Nach vorläufigen Ver-

suchen ändert sich indess der Magnetismus nur sehr wenig mit der Temperatur, sodass eine Correction deshalb überflüssig ist.

Neuere Messungen.

Diese Messungen wurden mit Instrumenten angestellt, die auch für Beobachtungen bei höherer Temperatur anwendbar sein sollten. Der neue Apparat ist in Fig. 18 und 19 dargestellt. Der untere Theil besteht aus einem cylindrischen doppelwandigen Gefäss aus Messing, *A*. Der Zwischenraum zwischen den beiden Wänden bildet einen luftdichten Behälter, der bei den Versuchen bei höherer Temperatur als Thermostat dienen sollte. Ungefähr in der halben Höhe des Gefässes sind zwei horizontale Röhrchen eingelöthet; in diesen sind cylindrische Eisenstücke *B* angebracht, die mit ihren abgerundeten Enden ungefähr 2 cm in den inneren Raum des Gefässes hineinragen. Wie aus Fig. 19 ersichtlich, sind die Eisenstücke etwas seitwärts gerichtet, sodass das Glasgefäss zwischen ihnen in einer mit ihnen parallelen Richtung hängen kann. Oben hat das Gefäss eine viereckige Oeffnung zum Hineinlassen des Glasgefässes und unten eine runde Oeffnung, in welche ein kleiner, mit Oel gefüllter Hohlcylinder eingepasst ist. Die Drehwage hat ungefähr dieselbe Construction wie früher. Die Aufhängefäden sind oben an einem kleinen Rädchen befestigt und können mittelst der Schraube *E* beliebig gehoben oder gesenkt werden. Zwei kleine Schieber, die auf der Zeichnung weggelassen sind, dienen dazu, den Abstand der Fäden zu variiren. Der ganze Apparat ist auf den Halbankern *D* des früher erwähnten Electromagnets festgeschraubt.

Das Glasgefäss musste ein wenig geändert werden, um in den neuen Apparat zu passen. Der Aufhängehaken *F* Fig. 20 ist aus Glas und unten mit zwei kleinen Platinösen versehen, in welche der horizontale Querarm *G* des Glasgefässes hineingehängt wird. Eine kleine Vertiefung in dem Querarm gestattete, das Gefäss immer genau in dieselbe Stellung zu bringen. Der Quecksilberbehälter unten am Gefäss taucht in den früher erwähnten Oelbehälter ein und

ist, um die Dämpfung zu erhöhen, mit einer kleinen verticalen Glasplatte versehen.

Als Stromquelle wurde eine kleine Gramme'sche Maschine, die von einem sehr regelmässig arbeitenden kleinen Dampfmotor von ungefähr $^1/_8$ Pferdekraft getrieben wurde, benutzt, und welche einen Strom lieferte, der ungefähr 3 Bunsen'schen Elementen entsprach. Um die Stromstärke reguliren zu können, wurde von der Hauptleitung eine Seitenleitung mit einem Rheostat abgezweigt.

Die Flüssigkeiten wurden auch jetzt mit Wasser, aber in einer anderen Weise verglichen. Statt dasselbe Glasgefäss abwechselnd mit Wasser und der Flüssigkeit zu füllen, benutzte ich jetzt zwei Gefässe von der in Fig. 20 dargestellten Form; eins war für die Flüssigkeiten bestimmt, das andere wurde ein für allemal mit Alkohol gefüllt, zugeschmolzen und als Vergleichskörper benutzt. Der Magnetismus des Wassers wurde dann in gleicher Weise wie der der übrigen Flüssigkeiten bestimmt. Um auch von dem Magnetismus der verdrängten Luft unabhängig zu sein, pumpte ich das Glasgefäss luftleer und bestimmte seinen Magnetismus in diesem Zustande.

In der ersten Zeit mussten die Glasgefässe öfter erneuert werden. Auch war der Abstand der Aufhängefäden nicht immer derselbe. Um die beobachteten Zahlen hierbei miteinander vergleichbar zu machen, musste jedesmal eine besondere Messung mit Wasser angestellt werden. Hiernach sind die im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen umgerechnet worden.

Die Beobachtungen wurden nach folgendem Schema ausgeführt. Zuerst wurden 6 (5) Ablesungen mit der betreffenden Flüssigkeit gemacht, zwischen jeder Ablesung wurde das Gefäss aus dem Haken herausgehoben und wieder hineingehängt. Dann wurden in derselben Weise 6 (5) Ablesungen mit dem Vergleichskörper gemacht und zuletzt wieder 6 (5) mit der Flüssigkeit. Die Temperatur wurde möglichst nahe auf 20° gehalten.

Im Folgenden sind die Beobachtungen mit dem Vergleichskörper weggelassen, und von den 12 (10) Beobachtungen mit den betreffenden Flüssigkeiten führe ich nur die 6 (5) an,

die als Mittel der Ablesungen vor und nach dem Vergleichskörper sich ergeben. Die folgenden Zahlen sind alle auf denselben Ausschlag des Vergleichskörpers reducirt; ebenso sind die Correctionen für den Magnetismus des Glasgefässes und für die Bifilaraufhängung zugefügt. Mit Hülfe des Rheostaten ist das magnetische Moment des Electromagnets immer so nahe wie möglich auf denselben Werth, 250 Scalentheile an der Magnetometerscala, gehalten. Der Mittelwerth aller Ablesungen entfernt sich für jedes Präparat nur sehr wenig von dieser Zahl.

Wasser.

M	254	249	251	248,5	252	251	Mittel	250,9	für	250,0
T	180,3	179,0	180,5	177,2	178,9	178,7		179,1		177,8.

Allylacetat.

Von diesem Präparate hatte ich eine Portion von Hrn. Brühl bekommen. Als Siedepunkt war 103 — 104° bei 733,9 mm angegeben. Bei Destillation wurde 103,3 — 104,5° bei 749 mm gefunden; $d\,{}^{20}/_{4} = 0,928$.

M	248,5	251,5	249	250,5	250	249,5	Mittel	249,8	für	250
T	131,4	133,8	132,6	131,8	130,5	132,5		132,1		132,3.

Methylhexylketon.

Von Hrn. Brühl erhalten. Der grösste Theil destillirte zwischen 172,0—172,5° bei 755,2 mm; $d\,{}^{20}/_{4} = 0,819$.

M	251,5	251,5	250	250,5	248	249	Mittel	250,1	für	250
T	144,8	146,2	143,9	144,9	143,3	145,2		144,7		144,6.

Mesityloxyd.

Von Hrn. Brühl. Ungefähr die Hälfte siedete bei 131,0 bis 133,0° unter 758,4 mm. Specifisches Gewicht nicht angegeben; ich fand $d\,{}^{20}/_{4} = 0,857$.

M	250	249	249	249	251	249	Mittel	249,5	für	250
T	131,5	131,6	130,9	131,8	132,2	130,4		131,4		131,9.

Capronsäure.

Von Hrn. Brühl. Als Siedepunkt war 199° angegeben. Der grösste Theil destillirte zwischen 196 und 206° bei 761,3 mm. Nach Zander ist $d_0 = 0,9445$ und $V_t = V_0\,(1 + 0,0_3944\,t + 0,0_668\,t^2 + 0,0_827\,t^3)$; hieraus $d\,{}^{20}/_{4} = 0,9276$. Nach Brazier und Gossleth $d\,{}^{20}/_{20} = 0,925$; hieraus $d\,{}^{20}/_{4} = 0,923$; benutzt 0,925.

M	249	252	250,5	251	249,5	250	Mittel	250,3	für 250
T	152,6	154,9	154,3	154,0	153,5	152,9		153,7	153,3.

Propionaldehyd.

Von Hrn. Brühl. Bei der Destillation wurde der Siedepunkt bei 49,0—49,9° unter 752 mm gefunden; $d^{20}/_{4}=0{,}8066$.

M	251	251	250,5	248,5	248	249	Mittel	249,7	für 250
T	121,9	121,2	121,3	119,7	120,6	120,3		120,8	121,1.

Diallyl.

Von Hrn. Brühl. Siedepunkt bei der Destillation 56 bis 66°. Das Präparat wurde über $CaCl_2$ getrocknet und nachher fractionirt. Ungefähr die Hälfte wurde bei 57—60° unter 748 mm gesammelt; $d^{20}/_{4} = 0{,}688$.

M	250	250	250	251	248	248,5	Mittel	249,6	für 250
T	118,8	118,0	117,4	118,5	117,1	117,6		117,9	118,3.

Caprylen.

Von Hrn. Brühl. Bei der Destillation stieg der Siedepunkt rasch von 90 auf 117° und dann langsam bis 121°. Nach wiederholten Fractionirungen wurde ungefähr $^1/_3$ zwischen 119—121° gesammelt. Specifisches Gewicht nicht angegeben; ich fand $d^{20}/_{4} = 0{,}721$.

M	252	250,5	251	248	249	250,5	Mittel	250,2	für 250
T	142,0	141,9	140,3	138,0	138,8	139,8		140,1	139,9.

Essigsäureanhydrid.

Von Hrn. Brühl. Der Siedepunkt war zu 139—141° angegeben. Ungefähr $^3/_4$ destillirte bei 139,3—141,2° unter 771 mm. Specifisches Gewicht nicht angegeben. Nach Gerhardt ist $d^{20,5}/_{20,5} = 1{,}073$. Hieraus $d^{20,5}/_{4} = 1{,}070$; nach Kopp ist $d^{0}/_{0} = 1{,}097$ und $d^{15,2}/_{15,2} = 1{,}080$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}073$; benutzt 1,072.

M	251	251,5	251	250,5	251,5	Mittel	251,1	für 250
T	137,8	139,6	137,4	137,2	138,2		138,0	136,8.

Methylalkohol.

Der früher benutzte Alkohol zeigte sich bei näherer Untersuchung acetonhaltig; es wurde deshalb eine neue Portion aus umkrystallisirtem, reinen Oxalat und Ammoniak dargestellt. Das alkalisch reagirende Destillat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, aufs neue destillirt, über Kalk getrocknet und abwechselnd der Destillation und Behandlung

mit metallischem Natrium unterworfen. Das schliesslich erhaltene Product siedete bei 65,5—65,6° unter 765,5 mm; $d\,{}^{20}/_{4} = 0{,}795$.

M	248,5	250,5	252	249	249,5	Mittel	249,8 für	250
T	134,1	135,7	137,4	134,6	135,6		135,5	135,7.

Propylacetat.

100 g Acetat von Kahlbaum zeigten sich stark sauer; es wurde mit Pottasche neutralisirt und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation schwankte der Siedepunkt zwischen 80—106°. Trotz vieler und sorgfältiger Fractionirungen konnte ich keinen constanten Siedepunkt erreichen. Ein Theil, der bei 101,4—102,0° unter 762 mm siedete, wurde angewendet. — Nach Brühl ist $d^{20}/_{4} = 0{,}887$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 0{,}8933$, und $d^{25}/_{25} = 0{,}8840$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}8872$; nach Elsässer $d_0 = 0{,}9091$ und $V_t = V_0\,(1 + 0{,}0_2\,119\,t + 0{,}0_6\,42\,t^2 + 0{,}0_7\,70\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}8873$. Benutzt 0,887.

M	250	251	250,5	249,5	252,5	Mittel	250,7 für	250
T	145,5	145,4	145,8	144,2	146,5		145,5	144,7.

Essigsäure.

1 kg Essigsäure von Kahlbaum wurde über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Nach wiederholtem Fractioniren wurde der bei 117—119° siedende Theil gesammelt und oft wiederholt zum Gefrieren gebracht, wobei ein kleiner Theil mit dem Schmelzpunkt 16,6—16,7° gewonnen wurde. Nach Pettersson ist $d^{12,8}/_{4} = 1{,}0576$, $d^{16}/_{4} = 1{,}0543$, $d^{19}/_{4} = 1{,}0503$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}049$; nach Landolt $d^{20}/_{20} = 1{,}051$—$1{,}052$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}050$ nach Perkin $d^{15}/_{15} = 1{,}057$ und $d^{25}/_{25} = 1{,}048$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}051$; nach Zander $d_0 = 1{,}0712$ und $V_t = V_0\,(1 + 0{,}0_2\,106\,t - 0{,}0_6\,126\,t^2 + 0{,}0_7\,11\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}049$. Benutzt 1,050.

M	252,5	250,5	250,5	251	250,5	Mittel	251,0 für	250
T	137,8	137,2	136,3	136,9	136,7		137,0	136,0.

Paraldehyd.

200 g Paraldehyd von Kahlbaum wurden oft wiederholt zum Gefrieren gebracht, wonach der Rest den Schmelzpunkt 12,0° besass. Nach Brühl ist $d^{20}/_{4} = 0{,}9943$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 0{,}9993$ und $d^{25}/_{25} = 9{,}900$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}9930$. Benutzt 0,993.

M	250	250	252,5	252	250,5	Mittel	251,0 für	250
T	161,2	160,7	162,5	161,3	161,1		161,4	160,2.

Propylformiat.

100 g Formiat von Kahlbaum wurden mit Pottasche neutralisirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Ungefähr $^1/_3$ siedete constant bei 80,5° unter 757 mm. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0,9099$, $d^{25}/_{25} = 0,9002$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,9036$; nach Elsässer $d_0 = 0,9184$ und $V_t = V_0\,(1 + 0,0_2\,119\,t + 0,0_5 20\,t^2)$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,896$. Wegen der schlechten Uebereinstimmung machte ich selbst einen Versuch und fand $d^{20}/_4 = 0,893$.

M	250	249	249,5	248,5	251,5	251,5	Mittel	250
T	139,0	139,7	139,0	138,7	139,3	140,1.		139,3.

Amylchlorid.

200 g von Kahlbaum wurden mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen und nachher getrocknet. Ungefähr $^3/_4$ siedete constant bei 99,2° unter 762 mm. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0,8801$, $d^{25}/_{25}$ 0,8716; hieraus $d^{20}/_4 = 0,8743$. Nach Balbiano ist $d_0 = 0,8928$; hieraus mit Perkin's Ausdehnungscoëfficient $d^{20}/_4 = 0,8750$. Benutzt 0,875.

M	251,5	249,5	250	251	251	250,5	Mittel	250,7 für	250
T	163,3	161,0	163,1	162,9	162,9	163,0		162,7	161,7.

Allylchlorid.

200 g von Kahlbaum wurden mit Kalilauge und Wasser gewaschen und nachher getrocknet. Die ganze Portion destillirte zwischen 45,3—46°. Nach einigen Fractionirungen wurden ungefähr $^1/_4$ bei 45,8—45,9° und $^1/_3$ bei 45,9—46;0° unter 751 mm gesammelt. Nach Brühl ist $d^{20}/_4 = 0,938$; nach Zander $d^{19,3}/_{19,3} = 0,9371$ und $V_t = V_0\,(1 + 0,0_2\,132\,t + 0,0_5\,508\,t^2 - 0,0_7\,42\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,9350$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 0,9437$, $d^{25}/_{25} = 0,9323$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,9365$. Benutzt 0,936.

M	248,5	251,5	250,5	249,5	251	250	Mittel	250,2 für	250
T	143,4	144,2	144,7	144,0	145,0	144,7		144,3	144,1.

Amylacetat.

300 g neutrales Acetat von Kahlbaum wurden getrocknet und fractionirt; Siedepunkt 132—140°. Nach sehr vielen Fractionirungen wurde ungefähr $^1/_4$ bei 137—139° gesammelt; es zeigte sich unmöglich, den Siedepunkt constant zu erhal-

ten. Nach Kopp ist $d_0 = 0{,}8837$; nach Mendelejeff $d^{15}/_4 = 0{,}8762$. Ausdehnungscoëfficient ist nicht bekannt; man kann aber ungefähr 0,001 annehmen; man erhält dann aus Kopp's Angabe $d^{20}/_4 = 0{,}866$, aus Mendelejeff's 0,871. Meine eigene Bestimmung gab $d^{20}/_4 = 0{,}862$.

M	249,5	250,5	249	249,5	248,5	250	Mittel	249,5	für 250
T	148,7	148,7	148,6	149,1	147,9	148,0		148,5	148,9.

Methylformiat.

200 g von Kahlbaum wurden neutralisirt, über geglühter Pottasche getrocknet und dann über geglühtem Kupfervitriol hingestellt. Der Kupfervitriol wurde mehrmals erneuert, bis er sich nicht mehr blau färbte. Ungefähr $^2/_3$ destillirten constant bei 32,2° unter 749 mm. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0{,}9824$, $d^{25}/_{25} = 0{,}9695$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}9744$. Nach Elsässer $d_0 = 0{,}9984$ und $V_t = V_0(1 + 0{,}0_2\,136\,t + 0{,}0_4\,105\,t^2 + 0{,}0_6 181\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}9693$; nach Kopp $d^{15,3}/_{15,3} = 0{,}978$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}971$; nach Grodzki und Krämer $d^{15}/_{15} = 0{,}980$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}973$. Benutzt 0,972.

M	250	251	250,5	252	252	Mittel	251,1	für 250
T	126,3	126,7	125,8	127,6	127,3		127,7	126,6.

Allylbromid.

200 g von Kahlbaum wurden gewaschen und getrocknet. Siedepunkt 60—80°. Nach mehrmaligem Fractioniren wurde ungefähr $^1/_3$ bei 71,0—71,3° unter 770 mm gesammelt. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 1{,}4253$, $d^{25}/_{25} = 1{,}4106$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}4156$; nach Zander $d^{15,3}/_{15,3} = 1{,}434$ und $V_t = V_0(1 + 0{,}0_2 123\,t - 0{,}0_6 44\,t^2 + 0{,}0_7 26\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}423$; nach Tollens $d^{15}/_{15} = 1{,}436$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}426$. Benutzt 1,422.

M	251,5	250	250,5	249	250	249,5	Mittel	250,1	für 250
T	167,9	167,1	167,8	166,6	167,6	166,9		167,3	167,1.

Amylalkohol.

500 g von Kahlbaum wurden längere Zeit über Kalk getrocknet. Trotz zahlreicher Fractionirungen war es nicht möglich, einen constanten Siedepunkt zu erhalten. Drei Fractionen wurden gesammelt bei 130—130,4°, 130,4—130,9° und 130,9—131,2°. Das Drehungsvermögen dieser drei Fractionen wurde mit Soleil's Saccharimeter gemessen; es zeigte

sich, dass sie Mischungen aus activem und inactivem Alkohol waren. Nach Brühl ist $d^{20}/_4 = 0,8103-0,8104$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 0,8150$, $d^{25}/_{25} = 0,8091$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,8107$; nach Landolt $d^{20}/_{20} = 0,814$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,813$. Benutzt 0,811.

M	250,5	251	249,5	250	248,5	250	Mittel	249,8 für	250
T	156,7	157,5	157,0	157,4	156,3	157,6.		157,1	157,4.

Isobutyraldehyd.

200 g von Kahlbaum wurden getrocknet und destillirt. Siedepunkt 57—66°. Nach mehrmaligem Fractioniren wurden zwei Portionen gesammelt, eine bei 62,5—63° und eine bei 63—63,5°. Nach Brühl ist $d^{20}/_4 = 0,794$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 0,7972$, $d^{25}/_{25} = 0,7879$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,7913$. Benutzt 0,793.

M	250,5	249,5	250	250	251	251	Mittel	250,2 für	250
T	125,3	125,1	125,3	126,1	125,4	126,2		125,6	125,4.

Chloroform.

200 g von Gehe und Cie. wurden getrocknet und destillirt; Siedepunkt 61,3—61,8°. Ein grosser Theil ging bei 61,4—61,6° unter 758 mm über. Nach Haagen ist $d^{20}/_{20} = 1,493$; hieraus $d^{20}/_4 = 1,491$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 1,5003$, $d^{25}/_{25} = 1,4843$; hieraus $d^{20}/_4 = 1,490$; nach Kannonikoff $d^{22}/_4 = 1,4844$; hieraus $d^{20}/_4 = 1,489$. Benutzt 1,490.

M	250	250,5	250	249	248,5	Mittel	249,6 für	250
T	178,6	179,1	178,9	178,4	177,2		178,4	179,0.

Dichlorhydrin.

200 g von Kahlbaum destillirten zwischen 160—182°. Nach wiederholtem Fractioniren wurde eine grössere Fraction bei 174—175° unter 752 mm gewonnen. Nach Markownikow ist $d^{19}/_{19} = 1,367$; hieraus $d^{20}/_4$ ungefähr 1,364. Meine eigene Bestimmung gibt 1,362.

M	251	251	250	252	249,5	Mittel	250,8 für	250
T	211,6	212,0	212,2	213,4	209,0		211,6	210,2.

Aethylvalerat.

300 g von Kahlbaum wurden über geglühter Pottasche und später über Kupfervitriol getrocknet und nachher fractionirt. Ungefähr $^1/_3$ wurde bei 134,5—135° unter 763 mm

gesammelt. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0{,}8714$, $d^{25}/_{25} = 0{,}8632$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}8657$; nach Elsässer $d_0 = 0{,}8851$ und $V_t = V_0(1 + 0{,}0_2143\,t + 0{,}0_520\,t^2 + 0{,}0_850\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}8598$. Benutzt 0,863.

M	253	250,5	249	248	250,5	Mittel	250,2	für	250
T	148,8	147,2	148,0	144,8	149,2		147,6		147,4.

Amylvalerat.

300 g von Kahlbaum wurden in derselben Weise wie vorher getrocknet und fractionirt. Ungefähr die Hälfte wurde bei 189—190° unter 756 mm gewonnen. Nach Balbiano ist $d_0 = 0{,}870$; nach Pierre und Puchot $d_{50,7} = 0{,}832$; hieraus angenähert $d^{20}/_4 = 0{,}849$. Meine eigene Bestimmung gab 0,856.

M	250	253	250	252	250,5	Mittel	251,1	für	250
T	154,5	156,7	153,1	156,1	154,9		155,1		154,2.

Propylenbromid.

200 g von Kahlbaum wurden über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Ungefähr $^1/_4$ ging bei 141—141,1° unter 756 cm über. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 1{,}9447$, $d^{25}/_{25} = 1{,}9303$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}934$; nach Zander $d^{18}/_{18} = 1{,}9307$ und $V_t = V_0(1 + 0{,}0_3917\,t + 0{,}0_5123\,t^2 + 0{,}0_8120\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}925$; nach Erlenmeyer $d^{17}/_{17} = 1{,}946$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}939$. Benutzt 1,933.

M	249	249,5	247,5	250	250	Mittel	249,2	für	250
T	209,8	209,6	206,6	211,0	211,2		209,6		210,3.

Bromoform.

200 g von Kahlbaum wurden über Chlorcalcium getrocknet; nach drei Wochen zeigte es sich noch wasserhaltig; es wurde dann über geglühten Baryt zwei Wochen gestellt und dann fractionirt. Ungefähr $^1/_3$ ging bei 150,3—150,5° und die Hälfte bei 150,5—150,6° unter 771,5 mm über. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 2{,}9045$, $d^{25}/_{25} = 2{,}8842$, hieraus $d^{20}/_4 = 2{,}893$; nach Thorpe ist $d_0 = 2{,}900$, was sehr viel von Perkin's Werthen abweicht. Meine eigene Bestimmung ergab $d^{20}/_4 = 2{,}882$.

M	248,5	249,5	248,5	250,5	248,5	251,5	Mittel	249,5	für	250
T	231,3	234,1	233,4	236,5	232,1	235,9		233,9		234,8.

Chloral.

300 g von Kahlbaum wurden in einem Scheidetrichter mit H_2SO_4 geschüttelt und über Kalk destillirt. Das Destillat wurde wieder mit H_2SO_4 behandelt, über Kalk gestellt und endlich über Kalk destillirt. Der grösste Theil destillirte bei 96—97° unter 745 mm. Nach Brühl ist $d^{20}/_4 = 1{,}512$.

M	251	249,5	249,5	251	250,5	250	Mittel	250,2	für	250
T	172,2	170,6	170,2	172,8	171,6	170,8		171,4		171,1.

Aethylacetat.

500 g von Kahlbaum wurden neutralisirt und getrocknet. Ungefähr $^1/_3$ wurde bei 76,8—77,0° unter 750 mm herausfractionirt. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0{,}9072$ und $d^{25}/_{25} = 0{,}8971$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}9006$. Nach Elsässer $d_0 = 0{,}9239$ und $V_t = V_0(1 + 0{,}0_2122\,t + 0{,}0_546\,t^2 - 0{,}0_877\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}9003$. Benutzt 0,900.

M	251,5	251	249	249	251	250,8	Mittel	250,3	für	250
T	138,4	137,9	137,6	136,6	140,6	138,5		138,2		137,9.

Ameisensäure.

200 g von Kahlbaum wurden über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, destillirt und dann vielemal umkrystallisirt, bis die Hälfte einen Schmelzpunkt von 8,7° zeigte. Nach Pettersson ist $d^{19,83}/_4 = 1{,}2201$, hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}219$, nach Perkin $d^{15}/_{15} = 1{,}2273$, $d^{25}/_{25} = 1{,}2174$, hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}221$; nach Zander $d_0 = 1{,}242$ und $V_t = V_0(1 + 0{,}0_3958\,t + 0{,}0_696\,t^2 + 0{,}0_846\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}219$; nach Landolt ist $d^{20}/_{20} = 1{,}219$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}217$. Benutzt 1,219.

M	250	251	251	251	250	253	Mittel	251	für	250
T	129,9	129,1	131,8	129,2	129,8	132,5		130,4		129,4.

Amylbromid.

Eine kleine Portion wurde mir von Hrn. Prof. Hjortdahl überlassen. Nachdem es gewaschen, getrocknet und destillirt war, wurde ungefähr die Hälfte bei 120—120,5° unter 758 mm siedend erhalten. Nach Haagen ist $d^{20}/_{20} = 1{,}205$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}203$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 1{,}2193$, $d^{25}/_{25} = 1{,}2083$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}212$. Meine eigene Bestimmung gab 1,203.

M	250,5	249,5	247	250,5	250	Mittel	249,5 für	250
T	146,9	145,9	174,3	178,3	177,0		176,5	177,2.

Methylenjodid.

200 g von Kahlbaum, ziemlich dunkel gefärbt; es wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, mit Silberfolie behandelt und wieder destillirt. Bei der Destillation wurde das Präparat immer mehr oder weniger gefärbt. Bei der letzten Destillation wurden zwei Fractionen bei 180,3 bis 180,7^0 und bei 180,7—181,0^0 gesammelt und mit Silberfolie geschüttelt. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 3{,}2853$ und $d^{25}/_{25} = 3{,}2656$; hieraus $d^{20}/_4 = 3{,}270$. Meine eigene Bestimmung gab 3,321.

M	250	250,5	249,5	250,5	250	249,5	Mittel	250
T	289,3	290,1	289,0	292,1	290,1	290,1		290,1.

Aldehyd.

300 g von Kahlbaum, Siedepunkt zu 21^0 angegeben, wurden der Destillation unterworfen, die Temperatur stieg allmählich von 23 bis über 100^0. Im Destillat schieden sich Krystallnadeln von Metaldehyd aus. Ich versuchte mehrere mal vergeblich, das polymerisirte Product mit kleinen Mengen Schwefelsäure zu destilliren. Nach dem Rathe des Hrn. Wleügel brachte ich vor dem gewöhnlichen Kühler einen hohen aufsteigenden Kühler an, dessen inneres Rohr mit Glasperlen gefüllt wurde, und destillirte im Wasserbad. Nach ein Paar Destillationen wurde der Siedepunkt constant 21^0 Nach Perkin ist $d^{10}/_{10} = 0{,}7951$, $d^{13}/_{13} = 0{,}7914$ und $d^{16}/_{16} = 0{,}7876$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}781$; nach Landolt ist $d^{10}/_{10} = 0{,}793$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}783$. Benutzt 0,782.

M	251	250,5	251	252,5	252,5	251	Mittel	251,4 für	250
T	97,8	98,4	97,4	98,6	98,8	98,0		98,2	97,6.

Isobuttersäure.

200 g von Kahlbaum wurden über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann fractionirt. Ungefähr die Hälfte wurde bei 153,0—153,2^0 unter 743 mm gesammelt. Nach Brühl ist $d^{20}/_4 = 0{,}949—0{,}952$. Nach Perkin $d^{15}/_{15} = 0{,}9539$ und $d^{25}/_{25} = 0{,}9457$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}9482$; nach Zander ist $d_0 = 0{,}9651$ und $V_t = V_0\,(1 + 0{,}0_3976\,t + 0{,}0_524\,t^2 - 0{,}0_832\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}9467$. Benutzt 0,949.

M	251,5	252	249	248,5	250	250	Mittel	250,2 für	250
T	146,6	149,7	145,3	144,1	145,6	146,1		146,2	146,0.

Isobutylalkohol.

Dasselbe Präparat wie früher.

M	250	248,5	249	251	250,5	249	Mittel	249,5 für	250
T	154,9	153,7	153,3	156,0	154,7	153,9		154,4	155,0.

Normaler Isopropylalkohol.

Dasselbe Präparat wie früher.

M	249,5	251	250	250	249,5	251	Mittel	250,2 für	250
T	151,1	151,7	151,9	151,3	150,4	151,0		151,2	151,0.

Aceton.

200 g von Kahlbaum wurden über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Ungefähr $^3/_4$ siedete constant bei 57,0°, ein kleinerer Theil bei 57,0—57,1° unter 763 mm. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0,7965$ und $d^{25}/_{25} = 0,7867$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,7902$; nach Zander ist $d^{19,8}/_{19,8} = 0,7904$ und $V_t = V_0(1 + 0,0_2 132\, t + 0,0_5 381\, t^2 - 0,0_8 88\, t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,7903$. Benutzt 0,790.

M	250	251	250,5	250,5	250,5	250,5	Mittel	250,5 für	250
T	114,4	115,1	114,3	115,5	114,9	115,8		115,0	114,5.

Valeraldehyd.

200 g von Kahlbaum über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Siedepunkt zwischen 75—97°. Nach mehreren Fractionirungen wurde ein grösserer Theil bei 91—92,5° und ein kleinerer bei 91,5—92° unter 749 mm siedend erhalten. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0,8041$, $d^{25}/_{25} = 0,7961$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,7988$; nach Landolt $d^{20}/_{20} = 0,800$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,799$. Benutzt 0,799.

M	250,5	252,5	251	249,5	251,5	Mittel	251,0 für	250
T	131,2	133,7	133,0	132,7	133,4		132,8	131,7.

Propionsäure.

200 g von Kahlbaum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt. Die Hälfte wurde bei 138,2—138,5° unter 756 mm gesammelt. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0,9982$, $d^{25}/_{25} = 0,9902$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,9926$; nach Zander $d^{15}/_{15} = 1,0039$ und $V_t = V_0(1 + 0,0_2 104\, t + 0,0_5 155\, t^2 + 0,0_9 43\, t^3)$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,9987$; nach Landolt $d^{20}/_{20} = 0,9965$; hieraus $d^{20}/_4 = 0,9948$. Benutzt 0,995.

M	250,5	250,5	249,4	249,5	249	250,5	Mittel	249,7	für	250
T	139,9	141,7	141,1	141,7	140,4	140,7		140,9		141,2.

Buttersäure.

200 g von Kahlbaum über Metaphosphorsäure getrocknet und fractionirt. $^1/_4$ ging bei 159,5—160° und $^1/_3$ bei 160—160,5° unter 754 mm über. Nach Brühl ist $d^{20}/_4$ $=0,9587$; nach Perkin $d^{15}/_{15}=0,9670$, $d^{25}/_{25}=0,9588$; hieraus $d^{20}/_4=0,9613$; nach Zander $d_0=0,9764$ und $V_t=V_0(1+0,0_2103\,t$ $+\,0,0_683\,t^2+0,0_836\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4=0,9567$; nach Landolt $d^{20}/_{20}=0,960$; hieraus $d^{20}/_4=0,958$. Benutzt 0,959.

M	250	251	250,5	249,5	249,5	249	Mittel	249,7	für	250
T	146,8	148,0	146,5	144,9	148,0	145,6		146,6		146,9.

Aethylalkohol.

Dasselbe Präparat wie früher.

M	250	250,5	231	250,5	250,5	250	Mittel	250,4	für	250
T	145,1	143,8	145,1	146,0	143,9	143,0		144,5		144,0.

Aethylformiat.

200 g von Kahlbaum getrocknet und destillirt. Ein bedeutender Antheil wird bei 54,3—54,5° unter 762 mm gesammelt. Nach Perkin $d^{15}/_{15}=0,9297$, $d^{25}/_{25}=0,9186$; hieraus $d^{20}/_4$ $=0,9226$; nach Elsässer $d_0=0,9376$ und $V_t=V_0(1+0,0_2131\,t$ $+\,0,0_519\,t^2+0,0_730\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4=0,913$. Meine eigene Bestimmung gab 0,916.

M	249,5	252	250	250,5	251	251,5	Mittel	250,7	für	250
T	129,8	131,1	130,3	129,4	131,3	130,7		130,4		129,7.

Isopropylbromid.

200 g von Kahlbaum mit Kalilauge und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Schon bei der ersten Destillation wurde $^1/_5$ zwischen 59,7—59,9° und mehr als $^2/_3$ zwischen 59,9—60,0° bei 762 mm siedend erhalten. Nach Brühl ist $d^{20}/_4=1,310$ und 1,300; nach Perkin $d^{15}/_{15}$ $=1,3198$, $d^{25}/_{25}=1,3052$; hieraus $d^{20}/_4=1,3097$; nach Zander $d^{13}/_{13}=1,3190$ und $V_t=V_0(1+0,0_2125\,t+0,0_5189\,t^2$ $+\,0,0_864\,t^3)$; hieraus $d^{20}/_4=1,3068$. Benutzt 1,307.

M	250,5	251,5	254	252	252,5	251,5	Mittel	252,0	für	250
T	170,8	172,1	175,6	172,1	173,0	171,8		172,6		170,0.

Isobutylchlorid.

Durch Behandeln von Isobutylalkohol mit Chlorwasserstoff im Ueberschuss dargestellt. Durch Zusatz von Wasser wurde das Isobutylchlorid ausgeschieden, während das gleichzeitig gebildete tertiäre Chlorid in Trimethylcarbinol umgewandelt wurde.[1] Das Chlorid wurde gewaschen, getrocknet und fractionirt. Eine bedeutende Fraction wurde bei 69,0 bis 69,1° und eine kleinere bei 69,1—69,3° unter 757 mm gesammelt. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0{,}8836$ und $d^{25}/_{25} = 0{,}8739$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}8773$; nach Pierre und Puchot $d_0 = 0{,}8953$ und $d^{27,8}/_{27,8} = 0{,}8651$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}8715$; nach Linnemann $d^{15}/_{15} = 0{,}8798$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}8735$. Benutzt 0,874.

M	251	251	250	250	251,5	Mittel	250,7	für	250
T	159,0	159,3	157,4	157,1	159,9		158,5		157,7.

Isovaleriansäure.

200 g von Kahlbaum wurden über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und destillirt. Nach lange wiederholtem Fractioniren wurde ungefähr $^1/_4$ bei 173—174° und $^1/_3$ bei 174—175° unter 760 mm siedend erhalten. Nach Landolt ist $d^{20}/_{20} = 0{,}931 - 0{,}933$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}930$; nach Erlenmeyer $d^{20}/_{20} = 0{,}931$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}929$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 0{,}9336$, $d^{25}/_{25} = 0{,}9261$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}930$. Benutzt 0,930.

M	251,5	250	251,5	251	250	252	Mittel	251,0	für	250
T	150,4	150,6	150,2	151,6	150,5	152,8		151,0		149,8.

Heptylalkohol.

Aus Oenanthol durch Behandlung mit Essigsäure und Natriumamalgam dargestellt. Das Product wurde mit Kali gekocht und über geglühter Pottasche getrocknet.[2] Nach Destillation in Vacuum und Rectification unter gewöhnlichem Druck wurde ungefähr $^1/_2$ zwischen 174,2—176,2° herausfractionirt. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0{,}8308$, $d^{25}/_{25} = 0{,}8252$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}8266$; nach Zander $d_0 = 0{,}8342$ und $V_t = V_0 (t + 0{,}0_3 83\, t + 0{,}0_6 25\, t^2 + 0{,}0_7 11\, t^3)$; hieraus $d^{20}/_{4} = 0{,}8204$. Benutzt 0,824.

M	249	252	250,5	252	249,5	Mittel	250,6	für	250
T	162,5	164,6	163,5	164,3	162,5		163,5		162,7.

1) Freund, Journ. f. prakt. Chem. **12.** p. 25. 1875.

2) Jourdan, Annal. Chem. Pharm. **200.** p. 102. 1879.

Kohlenstoffdichlorid.

200 g von Kahlbaum wurden über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Ungefähr die Hälfte wurde bei 120,7 — 121° unter 755 mm gesammelt. Nach Brühl ist $d^{20}/_{4} = 1{,}619$; nach Regnault $d^{20}/_{20} = 1{,}619$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}615$; nach Günther ist $d^{10}/_{10} = 1{,}612$. Meine eigene Bestimmung gab $d^{20}/_{4} = 1{,}623$.

M	251,5	250	250	250	251	Mittel	250,5	für	250
T	197,7	195,5	194,2	194,1	196,9		195,7		194,9.

Aethylenchlorid.

Aus Aethylen und Chlorgas, das in Antimonpentachlorid hineingeleitet wurde, dargestellt. Der unter 100° überdestillirende Theil wurde gewaschen, über Chlorcalcium und Kalk getrocknet und rectificirt. Der grösste Theil destillirte zwischen 83,5—83,8° bei 758 mm. Nach Brühl ist $d^{20}/_{4} = 1{,}2521$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 1{,}2599$ und $d^{25}/_{25} = 1{,}2480$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}2520$; nach Haagen $d^{20}/_{20} = 1{,}256$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}254$; nach Brown $d^{20}/_{20} = 1{,}251$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}249$. Benutzt 1,252.

M	250,5	250,5	250,5	250,5	250,0	Mittel	250,4	für	250
T	187,0	186,0	185,6	186,2	184,9		185,9		185,3.

Aethylenbromid.

Aus Aethylengas und Brom dargestellt. Das Product wurde in gewöhnlicher Weise gewaschen, getrocknet und wiederholt rectificirt. Eine bedeutende Fraction wurde bei 131,2 — 131,3° unter 758 mm siedend erhalten. Nach Anschütz ist $d^{20}/_{4} = 2{,}1785$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 2{,}189$ und $d^{25}/_{25} = 2{,}172$; hieraus $d^{20}/_{4} = 2{,}177$; nach Haagen $d^{20}/_{20} = 2{,}183$; hieraus $d^{20}/_{4} = 2{,}179$. Benutzt 2,178.

M	252	248,5	250,5	250	251	Mittel	250,4	für	250
T	224,1	221,0	223,1	221,8	222,6		222,5		221,8.

Kohlenstofftetrachlorid.

Vom chemischen Laboratorium hier erhielt ich ungefähr 150 g, die in gewöhnlicher Weise getrocknet und rectificirt wurden. Der zwischen 76,6—76,8° bei 758 mm siedende Theil wurde benutzt. Nach Haagen ist $d^{20}/_{20} = 1{,}595$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}592$. Nach Perkin $d^{15}/_{15} = 1{,}6050$ und $d^{25}/_{25} = 1{,}5887$; hieraus $d^{20}/_{4} = 1{,}594$. Benutzt 1,593.

M	250	249,5	251	250	250,5	Mittel	250,2	für	250
T	169,2	168,3	170,6	169,2	170,8		169,6		169,3.

Schwefelkohlenstoff.

Eine grössere Quantität, die ich vom chemischen Laboratorium erhielt, wurde mit übermangansaurem Kali geschüttelt und damit einen Tag über hingestellt. Nachher wurde decantirt, mit Quecksilber geschüttelt, wieder decantirt und mit Quecksilbersulfat geschüttelt. Endlich wurde das Präparat getrocknet und desillirt.[1]) Nach Haagen ist $d^{20}/_4 = 1{,}2636$; nach Thorpe $d_0 = 1{,}2922$ und nach Winkler $d^{16,06}/_4 = 1{,}2645$; aus diesen beiden erhält man $d^{20}/_4 = 1{,}2601$. Benutzt 1,262.

M	252	249	250,5	250,5	249,5	250,5	Mittel	250,2	für	250
T	176,7	174,6	174,8	175,9	176,1	175,6		175,6		175,3.

Amylnitrat.

300 g von Kahlbaum wurden mit Kalilauge und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Ungefähr $^1/_4$ wurde bei 147—147,5° und eine gleiche Menge bei 147,5—148° unter 758 mm siedend erhalten. Nach Kanonnikoff ist $d^{22,5}/_4 = 1{,}008$; nach Chapman und Smith $d^{7,8}/_{7,8} = 1{,}000$: nach Hoffmann ist $d^{10}/_{10} = 1{,}005$. Meine eigene Bestimmung gab $d^{20}/_4 = 0{,}999$.

M	249	251	250,5	248	252,5	250	Mittel	250,2	für	250
T	152,5	154,6	152,9	152,2	156,4	153,5		153,7		153,5.

Amylnitrit.

500 g von Kahlbaum wurden wie das vorhergehende gewaschen und getrocknet. Schon bei der ersten Destillation gingen mehr als $^2/_3$ bei 97,4—97,5° unter 755 mm über. Ueber das specifische Gewicht habe ich keine brauchbare Angabe gefunden. Meine eigene Bestimmung gab $d^{20}/_4 = 0{,}879$.

M	249	251	250,5	248,5	252	251,5	Mittel	250,4	für	250
T	132,9	133,6	134,1	132,4	135,1	134,3		133,7		133,3.

Aethylidenchlorid.

200 g von Kahlbaum wurden über Kalk getrocknet. Schon bei der ersten Destillation wurde $^1/_4$ bei 57,6—57,8° und $^3/_4$ bei 57,8—58,0° unter 764 mm gesammelt. Nach Brühl

1) Obach, Journ. f. prakt. Chemie **26.** p. 82. 1882.

ist $d^{20}/_4 = 1{,}1743$; nach Perkin $d^{15}/_{15} = 1{,}1845$ und $d^{25}/_{25} = 1{,}1712$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}1748$. Benutzt 1,174.

M	252	249,5	250	249,5	251	Mittel	250,4	für	250
T	175,2	172,8	173,0	173,2	174,0		173,6		173,0.

Aethyläther.

Vom chemischen Laboratorium erhielt ich eine grössere Portion, die über Chlorcalcium und metallischem Natrium getrocknet war. Ein kleiner Theil destillirte zwischen 35,1 bis 35,3°, das übrige constant bei 35,3° unter 757 mm. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 0{,}7201$ und $d^{25}/_{25} = 0{,}7099$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}7185$; nach Haagen $d^{17,5}/_{17,5} = 0{,}7185$; hieraus $d^{20}/_4 = 0{,}7148$. Benutzt 0,717.

M	249	250	250	250	252	250	Mittel	250,2	für	250
T	140,4	140,6	141,2	141,1	144,0	141,0		141,4		141,2.

Brombenzol.

Vom chemischen Laboratorium erhielt ich ungefähr 1 kg trockenes Brombenzol, das mit Quecksilber geschüttelt und destillirt wurde. Fast die ganze Menge siedete bei 154—154,1° unter 748 mm. Nach Brühl ist $d^{20}/_4 = 1{,}4914$; nach Weyer $d_0 = 1{,}5203$ und $V_t = V_0(1 + 0{,}0_3\,834t + 0{,}0_6 91\,t^2)$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}495$. Benutzt 1,493.

M	250	249,5	250,5	250,5	250,5	249,5	Mittel	250,1	für	250
T	182,5	182,6	183,4	182,3	184,4	182,3		182,9		182,7.

Isobutylbromid.

Von Hrn. Professor Hjortdahl erhielt ich ungefähr 500 g, die in gewöhnlicher Weise gewaschen, getrocknet und rectificirt wurden. Bei der Destillation ging ungefähr $^1/_3$ bei 91,4—91,5° und $^1/_4$ constant bei 91,5° unter 758 mm über. Nach Perkin ist $d^{15}/_{15} = 1{,}2722$, $d^{25}/_{25} = 1{,}2598$; hieraus $d^{20}/_4 = 1{,}264$. Meine eigene Bestimmung gab $d^{20}/_4 = 1{,}264$.

M	251	250,5	250,5	251	251	250	Mittel	250,7	für	250
T	179,1	178,9	177,1	178,1	179,5	178,1		178,5		177,5.

Die im Vorhergehenden angeführten Siedepunkte waren nicht mit einer solchen Sorgfalt bestimmt, wie sie für wirkliche Siedepunktsbestimmungen erforderlich wäre, sie dienen uns nur als Kennzeichen der Reinheit des Präparates.

Die specifischen Gewichte sind mit einem Sprengel'schen Pyknometer von 3,5 cm Inhalt bestimmt.

In der folgenden Tabelle habe ich die gefundenen Werthe zusammengestellt, wobei der Volumenmagnetismus des Wassers gleich 10 gesetzt ist. Aethylalkohol, Propylalkohol und Isobutylalkohol sind sowohl in der älteren als in der neueren Versuchsreihe bestimmt worden; die in der Tabelle angeführten Werthe sind die Mittel aus beiden Bestimmungen. Auch für Methylalkohol liegen Bestimmungen aus beiden Reihen vor; der ältere Werth ist aber wegen der Unreinheit des damals verwendeten Materials verworfen. M bedeutet den Volumenmagnetismus, s das specifische Gewicht, m den specifischen Magnetismus, p das Moleculargewicht, μ den Molecularmagnetismus; die zwei letzten Columnen enthalten μ berechnet und die Differenz Δ zwischen den beobachteten und berechneten Werthen. Da alle Substanzen sich diamagnetisch erwiesen, habe ich das für diamagnetische Körper gewöhnlich verwendete negative Vorzeichen weggelassen.

Name	Formel	M	s	m	p	μ	μ ber.	Δ
Wasser	H_2O	10,00	0,998	10,02	18	180	—	—
Methylalkohol	CH_4O	7,63	0,795	9,60	32	307	310	− 3
Aethylalkohol	C_2H_6O	8,11	0,789	10,28	46	473	473	0
Propylalkohol	C_3H_8O	8,54	0,804	10,62	60	637	637	0
Isopropylalkohol	C_3H_8O	8,39	0,787	10,66	60	640	637	+ 3
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	8,73	0,802	10,89	74	806	800	+ 6
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	8,85	0,811	10,92	88	961	963	− 2
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	9,15	0,824	11,11	116	1288	1289	− 1
Acetaldehyd	C_2H_4O	5,46	0,782	6,98	44	307	310	− 3
Propionaldehyd	C_3H_6O	6,81	0,807	8,44	58	490	473	+17
Aceton	C_3H_6O	6,44	0,790	8,15	58	473	473	0
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	7,05	0,793	8,89	72	640	636	+ 4
Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	7,41	0,799	9,27	86	797	799	− 2
Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	8,13	0,819	9,93	128	1271	1289	−18
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	9,01	0,993	9,07	132	1198	—	—
Ameisensäure	CH_2O_3	7,28	1,219	5,97	46	275	275	0
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	7,65	1,050	7,28	60	437	439	− 2
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	7,94	0,995	7,98	74	591	602	−11
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	8,26	0,959	8,62	88	758	765	− 7
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	8,21	0,949	8,65	88	761	765	− 4
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	8,43	0,930	9,06	102	924	928	− 4
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	8,62	0,925	9,32	116	1081	1092	−10
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	7,12	0,972	7,33	60	440	439	+ 1
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	7,29	0,916	7,96	74	589	602	−13
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	7,83	0,893	8,77	88	772	765	+ 7

Name	Formel	*M*	*s*	*m*	*p*	*μ*	*μ* ber.	*Δ*
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	7,63	0,934	8,17	74	605	602	+ 3
Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	7,76	0,900	8,62	88	758	765	− 7
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	8,14	0,887	9,18	102	936	928	+ 8
Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	8,35	0,870	9,59	116	1113	1091	+22
Amylacetat	$C_7H_{14}O_2$	8,37	0,862	9,72	130	1263	1255	+ 8
Aethylvalerat	$C_7H_{14}O_2$	8,29	0,863	9,61	130	1249	1255	− 6
Amylvalerat	$C_{10}H_{20}O_2$	8,67	0,856	10,13	122	1743	1744	− 1
Amylnitrat	$C_5H_{11}NO_3$	8,63	0,999	8,64	133	1150	1140	+10
Amylnitrit	$C_5H_{11}NO_2$	7,49	0,876	8,55	117	1001	1011	−10
Propylchlorid	C_3H_7Cl	8,93	0,890	10,03	78,5	788	781	+ 7
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	8,87	0,874	10,15	92,5	939	945	− 6
Amylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	9,09	0,875	10,39	106,5	1107	1108	− 1
Aethylbromid	C_2H_5Br	10,03	1,464	6,85	109	747	749	− 2
Propylbromid	C_3H_7Br	10,04	1,361	7,37	123	907	912	− 5
Isopropylbromid	C_3H_7Br	9,56	1,307	7,32	123	900	912	−12
Isobutylbromid	C_4H_9Br	9,98	1,264	7,90	137	1082	1075	+ 7
Amylbromid	$C_5H_{11}Br$	9,97	1,203	8,28	151	1251	1238	+13
Methyljodid	CH_3J	13,24	2,282	5,80	142	824	814	+10
Aethyljodid	C_2H_5J	12,02	1,932	6,22	156	971	977	− 6
Propyljodid	C_3H_7J	11,65	1,743	6,69	170	1137	1140	− 3
Methylsulfid	$(CH_3)_2S$	8,65	0,848	10,20	62	633	628	+ 5
Aethylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	8,85	0,836	10,58	90	952	955	− 3
Propylsulfid	$(C_3H_7)_2S$	9,08	0,838	10,84	118	1279	1281	− 2
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	7,94	0,717	11,08	74	820	800	+20
Essigsäureanhydrid . . .	$C_4H_6O_3$	7,69	1,072	7,17	102	731	730	+ 1
Mesityloxyd	$C_6H_{10}O$	7,42	0,857	8,66	98	848	850	− 2
Methylenjodid	CH_2J_2	16,32	3,321	4,91	268	1317	—	—
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	10,42	1,252	8,32	99	824	824	0
Aethylidenchlorid . . .	$C_2H_4Cl_2$	9,73	1,174	8,29	99	821	824	− 3
Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	12,47	2,178	5,73	188	1077	1075	+ 2
Propylenbromid	$C_3H_6Br_2$	11,83	1,933	6,12	202	1236	1238	− 2
Chloroform	$CHCl_3$	10,07	1,490	6,76	119,5	807	809	− 2
Bromoform	$CHBr_3$	13,18	2,882	4,58	253	1157	—	—
Chloral	C_2HCl_3O	9,62	1,512	6,36	147,5	939	937	+ 2
Dichlorhydrin	$C_3H_6Cl_2O$	11,82	1,362	8,68	129	1120	1116	+ 4
Kohlenstofftetrachlorid .	CCl_4	9,52	1,593	5,98	154	921	—	—
Kohlenstoffdichlorid . .	C_2Cl_4	10,96	1,623	6,75	166	1123	—	—
Schwefelkohlenstoff . .	CS_2	9,86	1,262	7,81	76	593	—	—
Allylbromid	C_3H_5Br	9,40	1,422	6,61	121	800	800	0
Allylchlorid	C_3H_5Cl	8,10	0,936	8,66	76,5	662	672	−10
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	7,44	0,928	8,02	100	802	816	−14
Diallyl	C_6H_{10}	6,65	0,688	9,67	82	293	773	+20
Caprylen	C_8H_{16}	7,87	0,721	10,91	112	1222	1211	+11
Brombenzol	C_6H_5Br	10,28	1,493	6,88	157	1081	1048	+33

Resultate.

1. Isomerien.

Die Zahlen der obigen Tabelle, insbesondere die Reihen *m* und *p*, zeigen augenscheinliche Regelmässigkeiten. Zunächst findet man, dass die isomeren Alkohole, z. B. Propyl-

alkohol und Isopropylalkohol, denselben Atommagnetismus (637 und 640) besitzen. Subtrahirt man ferner den Molecularmagnetismus eines jeden Alkohols von dem des nächst höheren, so findet man stets fast genau dieselbe Zahl, unabhängig von der verschiedenen Constitution derselben. Innerhalb der Beobachtungsgrenzen ist danach der Molecularmagnetismus (und selbstverständlich auch der specifische Magnetismus) für normalen, primären, secundären und Isoalkohole derselbe. Einen tertiären Alkohol besass ich leider nicht in hinlänglicher Menge und Reinheit.

Ganz analoge Resultate findet man für die Aldehyde, Säuren und Ester. Der Unterschied des beobachteten (490) und berechneten Werthes (473) für Propylaldehyd dürfte einem Beobachtungsfehler zuzuschreiben sein. Das isomere Aceton besitzt genau den letzteren Magnetismus (473). Auch die Ketone sind mit den Aldehyden gleichwerthig, wie z. B. das Methylhexylketon zeigt. Das Verhalten des Paraldehyds werde ich später besprechen.

Unter den Säuren findet man für:

Buttersäure 758, Isobuttersäure 761, Isovaleriansäure 924 (ber. 928).

Auch metamere Körper zeigen denselben Molecularmagnetismus; so gibt die Tabelle für Substanzen von der Formel:

$C_2H_4O_2$	Essigsäure	437	Methylformiat	440		
$C_3H_6O_2$	Propionsäure	591	Aethylformiat	589	Methylacetat	605
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	758	Propylformiat	772	Aethylacetat	758
$C_5H_{10}O_2$	Isovalerians.	924	Propylacetat	934		
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure	1081	Isobutylacetat	1113		
$C_7H_{14}O_2$	Amylacetat	1263	Aethylvalerat	1249.		

Wenn auch an einigen Stellen die Uebereinstimmung nicht so vollkommen ist, wie wünschenswerth wäre, so ist das nur Beobachtungsfehlern zuzuschreiben. Als endliches Resultat kann man also hinstellen:

Innerhalb der bisher beobachteten Reihen von Körpern ist der Molecularmagnetismus derselbe für alle isomeren und metameren Körper.

In magnetischer Beziehung ist es also ohne jeden Ein-

fluss, ob die einzelnen Atome in verschiedener Weise innerhalb der Molecüle gruppirt sind. Es ist die empirische Formel, die procentische Zusammensetzung, die den Molecularmagnetismus bestimmt, ohne Rücksicht auf die Constitution.

Dieser Satz gilt für den Molecularmagnetismus und den specifischen Magnetismus; für den Volumenmagnetismus stellt sich die Sache ein wenig anders. Zwei Körper, die denselben specifischen Magnetismus haben, haben nämlich nicht denselben Volumenmagnetismus, wenn sie nicht zugleich dasselbe specifische Gewicht haben. Das ist aber nie der Fall. In der Regel ist das specifische Gewicht bei den normalen und primären Verbindungen grösser als bei den secundären und Isoverbindungen. Nun ist aber der Volumenmagnetismus das Product aus dem specifischen Magnetismus und dem specifischen Gewichte, woraus folgt, dass, wenn zwei Körper denselben specifischen Magnetismus, aber verschiedenes specifisches Gewicht haben, der Körper mit dem grössten specifischen Gewicht auch den grössten Volumenmagnetismus hat. Aus der Tabelle findet man:

	M	*s*		*M*	*s*
Propylalkohol	8,54	0,804	Isopropylalkohol	8,39	0,787,
Buttersäure	8,26	0,959	Isobuttersäure	8,21	0,949,
Propylbromid	10,04	1,361	Isopropylbromid	9,56	1,307.
Propionaldehyd (ber.)	6,59	0,807	Aceton	6,44	0,790
Aethylenchlorid	10,42	1,252	Aethylidenchlorid	9,73	1,174.

Die Säuren haben durchgehend grösseres specifisches Gewicht und folglich grösseren Volumenmagnetismus als die Ester von gleicher Zusammensetzung. So ergab sich:

	M	*s*		*M*	*s*
Essigsäure	7,65	1,050	Methylformiat	7,12	0,972,
Propionsäure	7,94	0,995	Aethylformiat	7,29	0,916,
Methylacetat	7,63	0,943.			
Buttersäure	8,26	0,959	Propylformiat	7,83	0,893.
Aethylacetat	7,76	0,900.			
Isovaleriansäure	8,43	0,930	Propylacetat	8,14	0,887.
Capronsäure	8,62	0,925	Isobutylacetat	8,35	0,870.

Die isomeren und metameren Körper haben also zwar denselben Molecularmagnetismus und die Bestimmung dieser

Grösse gibt uns kein Mittel in die Hände, um sie voneinander zu unterscheiden; ein solches Mittel bietet aber der Volumenmagnetismus.

2. Die Gruppe CH_2.

Die Einführung von CH_2 in die Formel eines Körpers bringt einen entsprechenden Zuwachs des Molecularmagnetismus hervor. Die Grösse dieses Incrementes ist, wie man aus der folgenden Tabelle ersehen kann, für alle untersuchten Reihen dasselbe, und zwar gilt dies unverändert, wenn die Glieder in der Reihe hoch oder niedrig stehen. Hierbei erstrecken sich meine Untersuchungen in der Reihe der Säuren und Ester bis zum zehnten Glied. Inwieweit diese Unveränderlichkeit auch für die sehr hoch liegenden Glieder bestehen wird, darüber kann man natürlich im voraus nichts bestimmtes aussagen. Die später zu besprechenden Resultate aus den mit Haloidverbindungen angestellten Messungen deuten als eine Möglichkeit darauf hin, dass der Werth von CH_2 mit wachsender Anzahl kleiner werden könnte. Betrachten wir zuerst die Alkohole, so erhalten wir aus ihnen die folgenden Werthe für CH_2:

		CH_2
Heptylalkohol	1288	
		2×164
Amylalkohol	961	
		155
Isobutylalkohol	806	

		CH_2
Propylalkohol } Isopropylalkohol }	639	
		167
		166
Aethylalkohol	473	
		166
Methylalkohol	307	

Aus den Säuren ergibt sich:

		CH_2
Capronsäure	1081	
		157
Isovaleriansäure	924	
		164
Buttersäure } Isobuttersäure }	760	

		CH_2
		169
Propionsäure	591	
		154
Essigsäure	437	
		162
Ameisensäure	275	

In der gleichen Weise erhält man aus den

Aldehyden	CH_2 = 157, 167, 166;
Estern	CH_2 = 162, 143, 177, 171, 168, 157;
Chloriden	CH_2 = 168, 151;
Bromiden	CH_2 = 169, 178, 157;
Jodiden	CH_2 = 166, 147;
Sulfiden	CH_2 = 164, 159;

Propylenbromid - Aethylenbromid $CH_2 = 159$.

Der kleinste Werth ist 143, der grösste 178. Der Unterschied zwischen diesen Zahlen ist nicht unbedeutend; doch

ist er nicht grösser, als nach den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zu erwarten ist, um so mehr, als der Werth für CH_2 meist eine kleine Grösse ist, die als Differenz zweier relativ grosser Werthe sich ergibt. Berechnet man aus den einzelnen Reihen den Werth mittelst der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man als wahrscheinlichste Werthe folgende Zahlen, deren Uebereinstimmung wohl als eine befriedigende bezeichnet werden kann.

Alkohole	Aldehyde	Säuren, Ester	Chloride	Bromide	Jodide
163,1	163,7	163,5	159,1	169,4	156,4

Sulfide	Propylenbromid - Aethylenbromid
161,5	159.

Die ersten drei Werthe, die aus längeren Reihen berechnet sind, sind fast identisch. Die folgenden sind aber alle aus sehr kurzen Reihen berechnet und stimmen deshalb nicht so gut. Ihr Mittel 161 weicht aber von den ersten sehr wenig ab. Es ist wohl deshalb vollkommen berechtigt, hieraus zu schliessen, dass, soweit man aus den vorliegenden Beobachtungen ersehen kann, der magnetische Werth von CH_2 constant ist. Damit soll nicht ausgeschlossen sein, dass derselbe sich nicht ein wenig mit der Natur der übrigen Bestandtheile der Verbindung, bez. der Anzahl der CH_2-Gruppen ändern könnte.

Nimmt man aus den obigen Zahlen das Mittel, indem man jeder Zahl einen Werth beilegt, der der Anzahl Beobachtungen, aus denen sie berechnet ist, entspricht, so erhält man als endliches Resultat:

$$CH_2 = 163,2.$$

3. Der Atommagnetismus des Sauerstoffes; doppelte Bindung.

Im weiteren liegt die Frage nahe: Haben auch die einzelnen Elemente constante magnetische Werthe, und lassen sich diese Werthe, die ich im Folgenden als die Atommagnetismen bezeichnen werde, aus den Beobachtungen berechnen? Oder, hat die Art der Bindung einen Einfluss auf denselben?

Ich werde dies mit einigen Beispielen erläutern. Das Moleculargewicht des Paraldehyds ist das Dreifache von dem

des Acetaldehyds. Hätten in diesen zwei Verbindungen die entsprechenden Elemente denselben Werth, so müsste auch der Paraldehyd den dreifachen Molecularmagnetismus von dem des gewöhnlichen Aldehyds besitzen. Dies ist aber nicht der Fall. Für Aldehyd ist gefunden $\mu = 307$; das Dreifache hiervon ist 921; für Paraldehyd gilt aber 1198.

Wenn man von Methylalkohol das CH_2 wegnimmt, so bleibt H_2O zurück. Nun ist für:

$$\begin{array}{rcccl} & CH_4O & - & CH_2 & = H_2O \\ \mu = & 307 & - & 163 & = 144. \end{array}$$

Für Wasser ist aber direct 180 gefunden. Entweder muss also das erste CH_2 der Alkoholformel einen anderen Werth haben als alle folgenden, oder, was wohl wahrscheinlicher ist, der Werth von H oder O oder von beiden ist ein anderer in Kohlenstoffverbindungen als im Wasser.

Wenn man einen Alkohol von dem nächst höheren Aldehyd subtrahirt, erhält man für Kohlenstoff ungefähr den Werth Null; z. B.:

Valeraldehyd $C_5H_{10}O$ — 799, Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$ — 800, C = — 1.

Danach sollte der Molecularmagnetismus von dem Kohlenstoffgehalt unabhängig sein. Nun unterscheidet sich das Methylhexylketon $C_6H_{10}O$ von den beiden vorigen nur um C; es hat aber nicht denselben Molecularmagnetismus, sondern derselbe ist gleich 848. Demnach ist der Atommagnetismus in den verschiedenen Verbindungen veränderlich.

Wenn nun auch die vorliegenden Beobachtungen noch nicht genügen, um die Atommagnetismen für einzelne Elemente zu berechnen, so kann dies doch unter gewissen Voraussetzungen geschehen.

Halten wir uns zuerst an die Verbindungen, die nur C, O und H enthalten, also 1) die Alkohole, 2) die Aldehyde und 3) die Säuren und Ester. Aus den Beobachtungen kennen wir den Molecularmagnetismus für jede dieser Gruppen und dazu noch den Werth von CH_2. Wir haben also vier Gleichungen und können vier unbekannte Grössen bestimmen. Machen wir jetzt die Voraussetzung, dass in diesen Verbindungen alle C und H gleichwerthig sind, dass aber das einfach gebundene Sauerstoffatom O′ von dem zweifach gebundenen

O'' verschieden ist, so können die Alkohole nach dem Schema $n(CH_2)HO'$, die Aldehyde $n(CH_2)O''$ und die Säuren und Ester $n(CH_2)O'O''$ geschrieben werden. Dann kann man aus den Aldehyden durch Subtraction der betreffenden Anzahl CH_2 den Werth von O'' direct bestimmen. In dieser Weise findet man:

Aldehyd.
$$C_2H_4O'' - C_2H_4 = O''$$
$$307 - 326 = -19$$

Aceton.
$$C_3H_6O'' - C_3H_6 = O''$$
$$473 - 490 = -17$$

Isobutyraldehyd.
$$C_4H_8O'' - C_4H_8 = O''$$
$$640 - 653 = -13$$

Valeraldehyd.
$$C_5H_{10}O'' - C_5H_{10} = O''$$
$$797 - 816 = -21.$$

Bei der früher erwähnten Berechnung von CH_2 erhält man gleichzeitig als den wahrscheinlichsten Werth:

$$O'' = -17{,}0.$$

Das Zeichen — gibt an, dass der doppelt gebundene Sauerstoff paramagnetisch ist.

In ganz ähnlicher Weise findet man aus den Säuren und Estern den Gesammtwerth von $O'O''$; z. B.:

Ameisensäure.
$$CH_2O'O'' - CH_2 = O'O''$$
$$275 - 163 = 112$$

Essigsäure.
$$C_2H_4O'O'' - C_2H_4 = O'O''$$
$$437 - 326 = 111$$

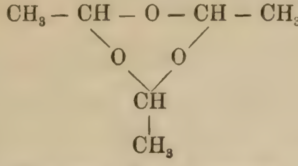
Propionsäure.
$$C_3H_6O'O'' - C_3H_6 = O'O''$$
$$591 - 490 = 101 \quad \text{u. s. w.}$$

Als wahrscheinlicher Werth ergibt sich:

	$O'O'' = 112{,}0,$
früher haben wir:	$O'' = -17{,}0,$
also:	$O' = 129{,}0.$

Der Unterschied in dem Atommagnetismus des einfach und doppelt gebundenen Sauerstoffes ist ziemlich gross, und was am meisten auffällt, ist, dass O' diamagnetisch, während das freie O stark paramagnetisch ist. Diesen grossen Unterschied könnte man benutzen, um die Bindungsweise des Sauerstoffes in Körpern, in denen sie noch nicht bekannt ist, zu bestimmen — immer unter der Voraussetzung, dass die hier gefundenen Werthe für den betreffenden Körper Gültigkeit haben. Es ist in dieser Beziehung interessant,

den Paraldehyd zu untersuchen. Nach Kekulé und Zincke soll seine Constitution die folgende sein:



Die doppelte Bindung des Sauerstoffes im gewöhnlichen Aldehyd ist also verschwunden und durch drei einfache Bindungen ersetzt. Es lässt sich indess noch eine zweite Formel mit zwei einfachen und einer doppelten Bindung construiren. Welche von diesen Formeln man auch wählen mag, keinesfalls kann der Molecularmagnetismus des Paraldehyds das Dreifache von dem des gewöhnlichen Aldehyds werden, was ja auch mit meinen Messungen stimmt. Um zwischen den möglichen Formeln zu entscheiden, wollen wir den Molecularmagnetismus des Paraldehyds unter beiden Annahmen berechnen. Mit drei einfachen Bindungen ergibt sich:

$$\begin{array}{c} C_6H_{12} + 3\,O' = C_6H_{12}O_3' \\ 979 + 387 = 1366. \end{array}$$

Mit zwei einfachen und einer doppelten Bindung:

$$\begin{array}{c} C_6H_{12} + 2\,O' + O'' = C_6H_2O_2'O'' \\ 979 + 258 - 17 = 1220. \end{array}$$

Der gefundene Werth ist 1198, was ganz gut mit der letzten Zahl, mit der ersten gar nicht stimmt. Es scheint also aus meinen Versuchen hervorzugehen, dass die jetzt allgemein angenommene Kekulé'sche Formel nicht die richtige sei. Es ist interessant, dieses Resultat mit dem zu vergleichen, zu welchem Hr. Brühl bei seinen optischen Untersuchungen gekommen ist. Er berechnet ebenfalls die Atomrefractionen der Elemente C, H, O′ und O″ und hat dabei denselben Weg eingeschlagen und ähnliche Gesetze für die Alkohole, Aldheyde, Säuren und Ester gefunden, wie ich für die Atommagnetismen. Auch er findet, dass O″ von O′ verschieden ist. Aus seinen Werthen geht aber hervor, dass die Kekulé'sche Formel für Paraldehyd richtig ist. Indess kann man nicht sicher sein, dass die berechneten Werthe

für O′ und O″ für Paraldehyd gültig sind, in welchem nach Kekulé ringförmige Bindung mit drei gleichartigen Sauerstoffatomen vorkommt.

4. Der Atommagnetismus des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Mit Hülfe der Alkohole kann man jetzt den Atommagnetismus des C und des H berechnen. So gibt:

Methylalkohol.
$$CH_4O' - CH_2 + O' = H_2$$
$$307 - 292 = 15$$

Aethylalkohol.
$$C_2H_6O' - 2(CH_2) + O' = H_2$$
$$473 - 455 = 18$$

Propylalkohol.
$$C_3H_8O' - 3(CH_2) + O' = H_2$$
$$637 - 619 = 18$$

In der erwähnten Art erhält man als wahrscheinlichsten Werth: **H = 9,0**

früher ist gefunden: CH_2 **= 163,2,**

hieraus: **C = 145,2.**

Dieser Werth gilt für den einfach gebundenen Kohlenstoff C′.

5. Der Atommagnetismus der Halogene und des Schwefels.

Chlor. Ich fange mit den Verbindungen an, die nur ein Atom Cl enthalten:

Propylchlorid.
$$C_3H_7Cl - C_3H_7 = Cl$$
$$788 - 499 = 289$$

Isobutylchlorid.
$$C_4H_9Cl - C_4H_9 = Cl$$
$$939 - 663 = 276$$

Amylchlorid.
$$C_5H_{11}Cl - C_5H_{11} = Cl$$
$$1107 - 826 = 281$$

Mittel **Cl = 282.**

Verbindungen mit 2Cl:

Aethylenchlorid.
$$C_2H_4Cl_2 - C_2H_4 = Cl_2$$
$$824 - 326 = 498$$

Aethylidenchlorid.
$$C_2H_4Cl_2 - C_2H_4 = Cl_2$$
$$821 - 326 = 495$$

Dichlorhydrin.
$$C_3H_6Cl_2O' - C_3H_6O' = Cl_2$$
$$1120 - 619 = 501$$

Mittel **Cl_2 = 498 = 2 × 249.**

Verbindungen mit 3Cl:

Chloroform.
$$CHCl_3 - CH = Cl_3$$
$$807 - 154 = 653$$

Chloral.
$$C_2HCl_3O'' - C_2HO'' = Cl_3$$
$$939 - 282 = 657$$

Mittel **Cl_3 = 655 = 3 × 218.**

Verbindungen mit 4Cl:

Tetrachlorkohlenstoff.

$$CCl_4 - C = Cl_4$$
$$921 - 145 = 774$$

also: $$Cl_4 = 776 = 4 \times 194.$$

Hieraus geht also hervor, dass der Atommagnetismus des Cl mit wachsender Anzahl der Atome sich bedeutend vermindert. Eine Zusammenstellung der gefundenen Werthe gibt:

$$Cl_{\prime} = 282, Cl_{\prime\prime} = 249, Cl_{\prime\prime\prime} = 218, Cl_{\prime\prime\prime\prime} = 194.$$

Aus der ziemlich guten Uebereinstimmung der einzelnen Beobachtungen darf man nicht auf eine entsprechende Genauigkeit der oben angeführten Zahlen schliessen. Denn erstens ist die Zahl der untersuchten Körper sehr klein, und die Uebereinstimmung kann eine Zufälligkeit sein; und demnächst sind die Bestimmungen in sehr indirecter Weise vorgenommen, indem die Bestimmungen von O', O'', C' und H vorausgehen müssen. Diese Bemerkung gilt in demselben Grade für die Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen.

Brom. Von Bromverbindungen mit 1 Atom Brom habe ich Aethylbromid, Propylbromid, Isopropylbromid, Isobutylbromid und Amylbromid, mit 2 Br Aethylenbromid und Propylenbromid, mit 3 Br Bromoform bestimmt. Die Beobachtungen geben folgende Werthe:

$$Br_{\prime} = 413, Br_{\prime\prime} = 374, Br_{\prime\prime\prime} = 334.$$

Jod. Aus Methyljod, Aethyljodid, Propyljodid und Propylenjodid ergibt sich: $J_{\prime} = 642, J_{\prime\prime} = 577.$

Schwefel. Die untersuchten Schwefelverbindungen sind Methylsulfid, Aethylsulfid, Propylsulfid und Schwefelkohlenstoff. Diese geben: $S_{\prime} = 284, S_{\prime\prime} = 224.$

Bei Schwefelkohlenstoff ist aber zu berücksichtigen, dass der Schwefel mit seinen beiden Verbindungseinheiten an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist. Für Sauerstoff habe ich früher gezeigt, dass eine derartige doppelte Bindung eine bedeutende Verminderung des Diamagnetismus hervorbringt. Was die Verminderung im Atommagnetismus des Schwefels bewirkt hat, ob die doppelte Bindung oder das Vorkommen von zwei Atomen oder beide Umstände in Vereinigung kann folglich nicht entschieden werden.

6. Doppelt gebundener Kohlenstoff.

Es ist nach dem Vorhergehenden zu erwarten, dass die sogenannten ungesättigten Verbindungen, in welchem die Kohlenstoffatome mit zwei oder mehreren Verbindungseinheiten aneinander gebunden sind, einen geringeren Molecularmagnetismus wie die gesättigten zeigen werden. Dies ist in der That auch der Fall, wie die folgenden Berechnungen zeigen.

Allylchlorid.
$C_3H_5Cl - CH_5Cl = 2C''$
$662 - 412 = 190$

Allylbromid.
$C_3H_5Br - CH_5Br = 2C''$
$800 - 600 = 200$

Allylacetat.
$C_5H_8O_2 - C_3H_8O_2 = 2C''$
$802 - 620 = 182$

Mesityloxyd.
$C_6H_{10}O - C_4H_{10}O = 2C''$
$848 - 654 = 194$

Diallyl.
$C_6H_{10} - C_2H_{10} = 4C''$
$793 - 380 = 413 = 2 \times 207.$

Caprylen.
$C_8H_{16} - C_6H_{16} = 2C''$
$1222 - 1015 = 207.$

Als Mittel findet man: $C'' = 98$,
während früher: $C' = 145{,}2$ gefunden ist.

Die doppelte Bindung bringt also beim Kohlenstoff wie früher beim Sauerstoff eine Verminderung des Atommagnetismus hervor. Wenn wir auch wohl annehmen dürfen, dass zwei aneinander gebundene Kohlenstoffe in gleicher Weise durch die Bindung beeinflusst werden, und so der Atommagnetismus eines jeden die Hälfte von dem beider zusammen ist, so lässt sich dies für den an Kohlenstoff doppelt gebundenen Sauerstoff nicht behaupten. Die früher gefundene Zahl für den Atommagnetismus derselben $+17$ ist aber unter der Voraussetzung berechnet, dass das betreffende Kohlenstoffatom seinen Werth unverändert beibehält, was nicht richtig ist; somit ist obiger Werth nicht zuverlässig.

Ein von den übrigen Körpern ganz abweichendes Verhalten zeigt das Kohlenstoffdichlorid. Es ist gefunden:

Kohlenstoffdichlorid. $C_2Cl_4 - Cl_4 = 2C''$
$1123 - 776 = 347.$

Leider war es mir nicht möglich, Körper mit dreifacher Kohlenstoffbindung zu untersuchen. Dagegen habe ich für Brombenzol erhalten:

Brombenzol. $C_6H_5Br - H_5Br = 6C''$
$1081 - 455 = 625 = 6 \times 104,$

was ungefähr 6 Proc. höher ist, als das Mittel der früher gefundenen Zahlen; diese Abweichung hat aber keine wesentliche Bedeutung, denn unter den früher gefundenen Einzelwerthen kommt zweimal 103,5 vor; und jedenfalls ist der Unterschied von dem einfach gebundenen Kohlenstoff, 145, so gross, dass die Bedeutung der gefundenen Zahlen nicht zweifelhaft sein kann. Darf man also die früher gefundenen Werthe auf den aromatischen Körper ausdehnen, so spricht meine Beobachtung entschieden für drei doppelte Bindungen im Brombenzol.

7. Der Atommagnetismus des Stickstoffes.

Ich habe zwei stickstoffhaltige Körper, das Amylnitrit und das Amylnitrat untersucht; indess kann man aus den Resultaten den Atommagnetismus noch nicht bestimmen. Schreiben wir die Constitutionsformel des Amylnitrits $C_5H_{11} - O - N = O$, so kann der Atommagnetismus des N hieraus direct berechnet werden, wenn man voraussetzt, dass der an Stickstoff gebundene Sauerstoff denselben Werth hat, wie der an Kohlenstoff und Wasserstoff gebundene. Dies ist jedenfalls für den doppelt gebunden Sauerstoff ziemlich zweifelhaft. Man findet dann:

$$\text{Amylnitrit.}\quad \begin{array}{ccccc} C_5H_{11}NO'O'' & - & C_5H_{11}O'O'' & = & N \\ 1001 & - & 937 & = & 64. \end{array}$$

Will man in derselben Weise den Stickstoff mit Hülfe des Nitrats bestimmen, so tritt die Schwierigkeit hinzu, dass man über die Constitution der Salpetersäure sehr unsicher ist. Man könnte ihr verschiedene Formeln beilegen:

1) $H - O - N\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \backslash\!\!\backslash O \end{smallmatrix}$, 2) $H - O - N\begin{smallmatrix} / O \\ \;\;| \\ \backslash O \end{smallmatrix}$, 3) $H - O - O - N = O$.

Die zwei letzten Formeln stimmten mit der Nitritformel darin überein, dass der Stickstoff dreiwerthig ist; in der ersten ist er aber fünfwerthig. Durch Einsetzen der bekannten Werthe findet man:

aus 1) $\overset{\mathrm{V}}{N} = 229$, aus 2) $\overset{\mathrm{III}}{N} = -63$, aus 3) $\overset{\mathrm{III}}{N} = 83$.

Von den ersten dieser Werthe kann nichts gesagt werden, da $\overset{\mathrm{V}}{N}$ sehr wohl von $\overset{\mathrm{III}}{N}$ verschieden sein kann. Die

zweite Zahl steht mit der aus dem Nitrit gefundenen in directem Widerspruche. Der dritte Werth kann möglicher Weise brauchbar sein. Er weicht freilich von dem aus dem Nitrit gefundenen bedeutend ab; dies ist aber leicht erklärlich, denn beide Zahlen machen nur 6—8 Proc. von den bei den Beobachtungen gefundenen Werthen aus. Nimmt man das Mittel aus beiden, so bekommt man folgende gefundenen und berechneten Werthe:

	gef.	ber.		gef.	ber.
$C_5H_{11}NO_2$	1001	1011,	$C_5H_{11}NO_3$	1150	1140,

die um 1 Proc. voneinander abweichen. Es ist also eine Möglichkeit vorhanden, dass dem dreiwerthigen Stickstoff ein Atommagnetismus von ungefähr 74 zukommt, und dass die Formel der Salpetersäure: $H-O-O-N=O$ zu schreiben wäre, wenn man die der salpetrigen Säure: $H-O-N=O$ schreibt. Der Unterschied beider Formeln ist nur ein O', und der Molecularmagnetismus des Nitrits sollte deshalb um 129 statt, wie gefunden, um 149 kleiner als der des Nitrats sein. Man kann selbstverständlich drei Formeln für die salpetrige Säure construiren, die den drei für die Salpetersäure angegebenen entsprechen und sich nur um ein O' von ihnen unterscheiden. In magnetischer Beziehung sind alle drei Formeln vorläufig gleich gut, führen aber zu drei verschiedenen Werthen für den Stickstoff. Kann für die eine der Säuren eine Formel endgültig festgestellt werden, so kann von den bisher gemachten magnetischen Messungen der Schluss gezogen werden, dass der anderen Säure wahrscheinlich die gleichartige Formel zukommt, wenn nicht der Stickstoff in der einen Säure dreiwerthig, in der anderen fünfwerthig ist.

8. Berechnung der Atommagnetismen unter anderen Voraussetzungen.

Ich habe im Vorhergehenden die Atommagnetismen mehrerer Elemente bestimmt. Mit Hülfe der so erhaltenen Werthe sind die in der Columne „μ berechnet“ angegebenen Zahlen der Tabelle auf p. 205 berechnet worden. In der letzten Columne sind die Differenzen Δ der berechneten und beobachteten Werthe angeführt. Wie man sieht, ist die

Uebereinstimmung im allgemeinen eine befriedigende; nur selten weichen die Werthe um mehr als 1 Proc. voneinander ab. Aber es muss immer daran erinnert werden, dass sie unter bestimmten Voraussetzungen berechnet sind und also nur eine relative Gültigkeit besitzen. Sie können folglich nicht als endgültige Werthe der Atommagnetismen betrachtet werden; sie sind Grössen, mit deren Hülfe man den Molecularmagnetismus einer gewissen Reihe organischer Körper aus ihrer chemischen Zusammensetzung berechnen kann. Ob diese Grössen auch für andere organische Verbindungen dieselbe Bedeutung haben, kann erst durch weitere Beobachtungen aufgeklärt werden.

Bei der Berechnung der Atommagnetismen wurde vorausgesetzt, dass die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den Alkoholen, Aldehyden, Säuren und Estern alle denselben Werth hatten, dass dagegen der doppelt gebundene Sauerstoff vom einfach gebundenen verschieden sei. Man könnte auch andere Voraussetzungen machen. So liegt es nahe, dem Kohlenstoffatom den Werth Null zu ertheilen. Wie schon früher bemerkt, findet man diesen Werth, wenn man einen Alkohol von dem nächst höheren Aldehyd subtrahirt. Bei dieser Subtraction ist aber stillschweigend vorausgesetzt, dass der Sauerstoff im Alkohol und im Aldehyd gleichwerthig ist. Man kann dann für das Säurehydroxyl einen anderen Werth annehmen wie für das Alkoholhydroxyl. Führt man die Rechnungen unter dieser Voraussetzung durch, so findet man:

C′	H	O′	O′	O″	Cl,	Br,	J,	S
0	81,4	−16 [1])	128 [2])	−16	210	339	569	138.

1) in Alkoholen, 2) in Säuren.

Für Cl, Br und J findet man ebenso wie früher die Werthe mit wachsender Atomzahl abnehmend. Mit diesen Zahlen können die Molecularmagnetismen derjenigen Körper, aus denen sie abgeleitet sind, natürlich ebenso gut berechnet werden, wie mit den früher gefundenen. Aber abgesehen davon, dass die für Sauerstoff gefundenen Werthe ungereimt scheinen müssen, verlieren diese Zahlen ihre Gültigkeit für mehrere der untersuchten Körper. Schon Essigsäureanhydrid

lässt sich nicht mehr berechnen, und versucht man, den Werth des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zu bestimmen, so kommt man zu sehr widersprechenden Resultaten. In der ersten Reihe dieser Versuche von Hrn. Wleügel und mir[1]) kommen weder Aldehyde, noch Säuren vor. Wir hatten folglich damals nicht so viele Anhaltspunkte für die Berechnungen und mussten uns mehr auf dem Wege der Hypothesen bewegen. Die von mir damals gemachte Hypothese fällt im wesentlichen mit der eben angegebenen Voraussetzung zusammen. Auch dann wurde C = 0 gesetzt und für H der Werth 80,8 statt jetzt 81,6 gefunden. Weiter wurde der Satz ausgesprochen, dass in diesen Verbindungen HO, J, Br und S denselben specifischen Magnetismus besitzen, dessen Mittelwerth 4,43 wäre. In der That berechnen sich aus den Zahlen auf der vorigen Seite für den specifischen Magnetismus folgende Werthe:

HO = 3,8, Br = 4,2, J = 4,5, S = 4,3.

Da die letzte Hypothese wohl zu verwerfen ist, fällt dieser Satz von selbst weg.

10. Zusammenstellung der Resultate.

Ehe ich zu der endlichen Zusammenstellung der Resultate schreite, könnte es vielleicht interessant sein, die von mir gefundenen Zahlenwerthe mit den von anderen früher gefundenen zu vergleichen. Dies lässt sich nur für eine sehr beschränkte Anzahl von Körpern thun, und, wie man aus der unten angeführten Tabelle sehen wird, ist die Uebereinstimmung nicht sehr gross.

	Faraday	Plücker	E. Becquerl	H. Becquerel
Wasser	10,00	10,00	10,00	10,00
Alkohol	7,87	9,3	8,15	8,06
Aether	7,53	9,3	"	"
Schwefelkohlenstoff	10,32	12,9	13,3	10,7

	Schumeister	Eaton	Henrichsen
Wasser	10,00	10,00	10,00
Alkohol	9,18	6,38	8,11
Aether	6,40	7,09	7,94
Schwefelkohlenstoff	8,65	9,15	9,84

Diese Zahlen gelten für gleich grosse Volumina. Bei den Zahlen des Hrn. Schumeister ist indess zu bemerken,

1) Wleügel u. Henrichsen, Wied. Ann. **22.** p. 121. 1884.

dass er Werthe findet, die in bedeutendem Grade von der magnetisirenden Kraft abhängen. Die oben angeführte Reihe ist willkürlich unter drei Reihen für drei verschiedene Kräfte gewählt. Die an einigen Stellen ziemlich grossen Abweichungen zwischen obigen Zahlen haben wohl zum Theil ihren Grund darin, dass die angewandten Substanzen nicht hinlänglich rein gewesen sind.

Ich stelle jetzt die Resultate meiner Beobachtungen in gedrängter Form zusammen.

1) Alle bis jetzt untersuchten Körper sind diamagnetisch.

2) Für jedes CH_2, das in die Formel eines Körpers eingeführt wird, steigt der Molecularmagnetismus um einen Werth, der im Mittel gleich **163,2** gefunden ist, wenn man den Molecularmagnetismus des Wassers gleich 10 setzt.

3) Die Molecularmagnetismen isomerer und metamerer Körper sind gleich, wenn die Art der Bindung in den betreffenden Körpern dieselbe ist.

4) Dagegen hängt der Molecularmagnetismus von der Bindungsweise der Atome ab. Eine doppelte Bindung scheint den Molecularmagnetismus zu vermindern.

5) Der specifische Magnetismus ist für primäre und normale Verbindungen grösser als für secundäre und Isoverbindungen; ebenso ist er für Säuren grösser als für die isomeren Ester.

6) Unter gewissen Voraussetzungen können die Atommagnetismen der einzelnen Elemente aus den vorliegenden Beobachtungen berechnet werden. Die von mir gefundenen Werthe sind:

H	O'	O''	C'	C''	$Cl_{,}$	$Cl_{,,}$	$Cl_{,,,}$	$Cl_{,,,,}$	$Br_{,}$	$Br_{,,}$	$Br_{,,,}$	$J_{,}$	$J_{,,}$	$S_{,}$
9,0	129,0	17,0	145,2	98	282	249	218	194	413	374	334	642	577	284.

7) Die Atommagnetismen der Halogene nehmen mit wachsender Anzahl der Atome ab.

Zuletzt sei es mir erlaubt, meinem Freunde, Hrn. Dr. Wleügel, für die Bereitwilligkeit, mit der er mir immer mit Rath und That zur Seite gestanden hat, wenn meine chemischen Kenntnisse nicht zureichten, hier meinen besten Dank auszusprechen.

Phys. Laborat. der Univ. Kristiania, im Febr. 1888.

XIII. *Versuch einer mathematischen Theorie der Gasentladungen; von A. Foeppl.*

Im luftförmigen Aggregatzustande zeichnet sich das physikalische Verhalten der Körper im allgemeinen durch besonders einfache und unserer Erkenntniss relativ leicht zugängliche Gesetze aus.

Man wird es daher als auffällig bezeichnen dürfen, dass das Gesetz, welches die Leitung der Electricität in den verdünnten Gasen regiert, bisher auch nicht annähernd mit derselben Schärfe ermittelt wurde, die dem Ohm'schen Gesetze für die Electricitätsleitung in den Metallen und Electrolyten zukommt.

Allerdings liegt neben eingehenden Detailstudien der bei den Gasentladungen auftretenden Phänomene auch eine Anzahl schöner Versuche vor, welche sich auf die quantitativen Verhältnisse des Entladungsstromes beziehen und die nächste Grundlage für die Ableitung eines dem Ohm'schen analogen Stromgesetzes zu bilden vermögen. Unter den neueren Arbeiten dürften in dieser Hinsicht namentlich die Untersuchungen von Hittorf, E. Wiedemann und Hertz zu beachten sein.

Bisher ist es indessen noch nicht gelungen, aus diesen an sich sehr werthvollen Feststellungen ein fundamentales Gesetz für die electrischen Ströme in den verdünnten Gasen abzuleiten. Nur das eine scheint festzustehen, dass weder das Ohm'sche Gesetz selbst, noch eine Modification desselben jene Erscheinungen befriedigend darzustellen vermag.

Es schien mir, dass es für die Erreichung jenes Zieles förderlich sein würde, die Sache einmal von der anderen Seite anzufassen und zu untersuchen, zu welchen Consequenzen man gelangt, wenn man sich einerseits auf die kinetische Theorie der Gase und andererseits auf die Electrostatik stützt. Allerdings begegnet man dabei der Schwierigkeit, dass keine jener Disciplinen Auskunft darüber geben kann, wie sich zwei electrisirte Molecüle beim Zusammenstosse verhalten. Wenn man indessen alle a priori möglich erscheinenden Fälle aufzählt und die aus ihnen fliessenden Folge-

rungen mit den vorliegenden Erfahrungen vergleicht, wird es möglich sein, zu sicheren Schlüssen zu gelangen.

In dieser Absicht habe ich den Versuch unternommen, jenen Weg einzuschlagen, und bitte, die hierbei erlangten, wie mir scheint, nicht unerheblichen Resultate hier kurz mittheilen zu dürfen.

In erster Linie ging ich von der Betrachtung des continuirlichen Stromes aus. Man hat lange daran gezweifelt, ob eine continuirliche Strömung im Gase möglich sei. Besonders von Hrn. E. Wiedemann wurden gegen diese Annahme gewichtige Gründe vorgebracht. Durch die eingehende Beweisführung des Hrn. H. Hertz scheint es indessen sicher festgestellt zu sein, dass bei hinreichender Electricitätszufuhr eine continuirliche Strömung im Gase zu Stande kommt.

Ausser den von anderen Beobachtern erhaltenen und allgemein bekannten Versuchsergebnissen liess ich mich bei dieser Untersuchung namentlich auch durch diejenigen leiten, welche ich selbst erhielt und vor kurzem veröffentlichte.[1]) Dieselben gipfeln in dem Nachweise, dass man durch relativ beträchtliche electromotorische Kräfte auf dem Wege der Volta- oder Magnetinduction in einem durch ein verdünntes Gas gebildeten geschlossenen Kreise keine merklichen Ströme erhält. Wenn man vielleicht auch entgegenhalten könnte, dass in den von mir untersuchten Fällen die Ströme zu klein gewesen wären, um sich bemerklich zu machen, so glaubte ich doch, meine Erfahrungen hier zu der Annahme erweitern zu sollen, dass auf die bezeichnete Weise Ströme überhaupt nicht zu Stande gebracht werden könnten.

Unter diesem Gesichtspunkte schränkt sich die Zahl der a priori hinsichtlich des Mechanismus der Gasentladungen ins Auge zu fassenden Möglichkeiten wesentlich ein.

---

1) A. Foeppl, Wied. Ann. **33.** p. 492. 1888. Leider ist es mir entgangen, dass Hr. Hittorf (Wied. Ann. **24.** p. 138) schon vor längerer Zeit den gleichen Gedankengang verfolgte und bei Verwendung des Entladungsschlages einer Leydener Flasche positive Ergebnisse erhielt. In der oben stehenden Abhandlung konnte ich mich darauf nicht mehr beziehen, weil dieselbe bereits gedruckt war, als ich durch Hrn. Hertz freundlichst hierauf aufmerksam gemacht wurde.

Soweit ich sehe, werden in erster Linie die folgenden fünf möglichen Fälle zu unterscheiden sein:

I. Auf die den Electroden benachbarten Molecüle tritt freie Electricität von diesen über. Die Bewegungen der geladenen Molecüle werden durch das Potentialgefälle gerichtet. Sie übertragen bei den Zusammenstössen ihre Ladungen ganz oder theilweise auf andere.

II. Der Vorgang findet ähnlich wie sub I statt, jedoch mit dem Unterschiede, dass ein Electricitätsübergang nur in der unmittelbaren Nachbarschaft der Electroden infolge der dort modificirten Umstände, nicht aber im freien Gasraume möglich ist.

III. Die Aetherhüllen der einzelnen Molecüle werden durch das bestehende Potentialgefälle deformirt; infolge davon tritt bei den wechselseitigen Zusammenstössen Aether zwischen den Molecülen über. Diese Aetherübergänge stellen den electrischen Strom dar.

IV. Die Gase leiten electrolytisch. Die Molecüle zerfallen, und die entstehenden Ionen sind eo ipso von electrischer Polarität.

V. Der extramoleculare Aether ist das Substrat des Stromes. Das Vacuum leitet den Strom.

Ausser diesen fünf einfachen Fällen sind dann noch diejenigen zu beachten, welche durch eine Combination mehrerer derselben miteinander entstehen.

Die Annahmen I und II sind wohl von allen zuerst ins Auge gefasst worden; sie entsprechen unseren sonstigen Vorstellungen am besten. Freilich schien es, als wenn sie durch die besonders von Hrn. E. Goldstein[1]) vorgebrachten Einwände endgültig widerlegt wären. Es ist als das wichtigste Resultat der vorliegenden Arbeit anzusehen, dass diese Einwände sich als hinfällig erwiesen. Dasselbe Resultat kommt auch der Annahme IV zu statten, gegen welche sich die gleichen Bedenken richteten.

Die Annahme III liegt der von Hrn. E. Wiedemann[2])

---

1) E. Goldstein, Electrische Abstossung. Berlin 1880.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 202. 1880; **20.** p. 778. 1883.

gegebenen Theorie zu Grunde; IV tritt in den Arbeiten der Herren Schuster[1]) und Arrhenius[2]) auf, und V entspricht der Aethertheorie des Hrn. Edlund.

Mit meinen Versuchsresultaten und der Annahme, dass denselben allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben sei, treten in unmittelbarem Widerspruch die Fälle III und V. Ohne Zweifel müsste man auf Grund dieser Anschauungen schliessen, dass durch Induction in einem Gas-, resp. Vacuumstromkreise Ströme erregt werden könnten. Bringt man nämlich die Thatsache, dass Magnete und Gasströme sich gegenseitig ablenken, in Verbindung mit der von Hrn. H. v. Helmholtz[3]) gegebenen Ableitung für die electromotorische Kraft der Induction, so folgt, dass das Princip der Erhaltung der Kraft im vorliegenden Falle das Auftreten einer inducirten Kraft fordert.

Auch gegen die Hypothese IV erheben sich auf Grund meiner Resultate Bedenken, oder sie schränken sie wenigstens dahin ein, dass nur im Bereiche der Electroden eine primäre Zersetzung der Molecüle möglich sei. Da ich nun dem Plane meiner Untersuchung gemäss nur die Strombildung in dem freien Gasraume betrachten kann, die Vorgänge an den Electroden aber ausschliessen muss, bedarf infolge dieser Einschränkung die Annahme IV hier keiner besonderen Behandlung. Denn es ist leicht ersichtlich, dass ein blosser Austausch bei dem Zusammenstoss der Atome mit den nicht zersetzten Molecülen keine Aenderung bewirkt. Wenn demnach eine primäre Zersetzung im freien Gasraume durch das bestehende Potentialgefäll nicht als möglich zu erachten ist, so fällt wenigstens in den Grundzügen und hinsichtlich der Behandlung, welche ihnen hier zu Theil werden soll, die Annahme IV mit II zusammen.

Aus diesen Erörterungen geht hervor, dass ich mich hier damit begnügen kann, die Fälle I und II näher zu be-

---

1) A. Schuster, Proc. of the Roy. Soc. **37.** p. 317. 1884; **42.** p. 371. 1887.

2) Arrhenius, Wied. Ann. **32.** p. 545. 1887.

3) H. v. Helmholtz, Gesammelte Abhandl. **1.** p. 62. 1882.

trachten. Dass übrigens die für den Strom im freien Gasraume abzuleitenden Gesetze der experimentellen Prüfung zugänglich sein werden, obschon bisher nur durch Vermittelung von Electroden electrische Strömungen durch Entladungsröhren geleitet werden konnten, ist unmittelbar ersichtlich. Man hat zu diesem Zwecke nur die Erscheinungen in verschieden langen Röhren unter homologen Bedingungen zu vergleichen, wie es von Hittorf längst geschehen ist.

a. Verfolgung der Hypothese I.

Man weiss, dass in einem Gase auch bei den in den Entladungsröhren gewöhnlich angewendeten hohen Verdünnungen die Zahl der Zusammenstösse, welchen ein Molecül in der Secunde unterliegt, eine sehr grosse ist. Vermögen die Molecüle ihre electrischen Ladungen hierbei theilweise auszugleichen, so wird man schliessen müssen, dass innerhalb eines kleinen Raumes alle Molecüle nahezu gleiche Ladungen besitzen. Bezeichnet man die durchschnittliche Ladung eines dieser Molecüle mit ε und die Anzahl derselben in 1 ccm mit N, so erhält man für die räumliche Dichte der freien Ladung an jener Stelle:

$$\varrho = \varepsilon . N, \tag{1}$$

wobei, wie im Folgenden stets, alle Grössen im electrostatischen C.-G.-S.-Systeme gemessen werden sollen.

Das im Gasraume herrschende Potentialgefäll verursacht Druckunterschiede, vermag aber direct keine continuirliche Strömung hervorzubringen. Diese ist vielmehr in der Veränderlichkeit von ϱ und ε mit dem Orte und in dem molecularen Austausche bei der Begegnung begründet. Der ganze Vorgang lässt sich mit der Wärmeleitung in Parallele stellen.

Durch ein Flächenstück df, das senkrecht zur X-Axe steht, gehen im Zeitelemente dt im Sinne der wachsenden x:

$$\frac{N}{2} \cdot u_m . df . dt$$

Molecüle über, wenn u_m das arithmetische Mittel der positiven Geschwindigkeitscomponenten u (berechnet also mit Ausschluss aller sich im negativen Sinne bewegenden Molecüle) bedeutet, und eine ebenso grosse Zahl passirt die Fläche

im entgegengesetzten Sinne. Der mittlere senkrechte Abstand der Stelle, an welcher der letzte Zusammenstoss stattfand von df, sei a. Derselbe ergibt sich aus dem Maxwell'schen Gesetze der Geschwindigkeitsvertheilung durch eine bekannte Rechnung, auf welche indessen hier nicht zurückgegriffen zu werden braucht.

Die die Fläche df durchschreitenden Molecüle führen electrische Ladungen mit sich, deren Höhe von dem Orte des letzten Zusammenstosses abhängt. Für die specifische Stromintensität i_x erhält man demnach:

$$i_x = -N . u_m . a \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial x},$$

wofür auch, da N nur geringe Aenderungen mit x zeigen kann, sich setzen lässt:

(2) $$i_x = -c \frac{\partial \varrho}{\partial x},$$

wobei der Coëfficient c zwar von Druck und Temperatur des Gases, nicht aber von den Coordinaten abhängig ist.

Für den continuirlichen Strom muss die Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z} = 0,$$

oder, wenn Δ^2 das Zeichen der Laplace'schen Operation bedeutet:

(3) $$\Delta^2 \varrho = 0.$$

Verbindet man hiermit die Laplace-Poisson'sche Gleichung und bezeichnet das electrostatische Potential mit φ, so ist dieses der Differentialgleichung unterworfen:

(4) $$\Delta^2 (\Delta^2 \varphi) = 0.$$

In dem mittleren Theile einer langen, geraden Entladungsröhre wird man annehmen können, dass die äquipotentiellen Flächen senkrecht zur Rohraxe stehen und nur eine geringe Krümmung besitzen. Es müsste dann φ eine algebraische Function dritten und ϱ eine solche ersten Grades der längs der Rohraxe gemessenen Abscisse sein.

Nach den Versuchen von Hittorf ist die Vertheilung des Potentials im freien Gasraume bei verschiedenen Stromintensitäten nicht merklich verschieden. Mit dieser Erfah-

rungsthatsache lässt sich die eben besprochene Hypothese nicht wohl vereinigen, wie Gl. (2) und die mit ihr in Verbindung zu bringende Laplace-Poisson'sche Gleichung deutlich zeigt. Ueberdies finden die Hittorf'schen Resultate eine indirecte Bestätigung durch die Beobachtung des Hrn. E. Wiedemann, dass die im Rohre entwickelte Wärmemenge der Stromintensität und nicht dem Quadrate derselben proportional ist.

Es wird sich demnach der Schluss nicht abweisen lassen, dass die Annahme I dem wahren Vorgange bei der Entladung nicht entspricht.

b. Verfolgung der Hypothese II.

Nachdem ich durch die oben dargelegten Erwägungen dazu gelangte, alle übrigen a priori möglich erscheinenden Annahmen zu verwerfen, muss ich schliessen, dass die Hypothese II, resp. die Hypothese IV, welche sich mit der als erforderlich erkannten Beschränkung nicht mehr wesentlich von jener unterscheidet, den Mechanismus der Entladung richtig schildere. In der That wird sich zeigen, dass die Schlüsse, welche sich aus ihr in Bezug auf das Stromgesetz ableiten lassen, den bisher bekannten Fundamentalthatsachen nicht widersprechen.

Es sei zunächst der Weg eines einzelnen electrisirten Molecüls unter einer Menge electrisch neutraler Molecüle desselben Gases betrachtet. Wenn keine electrische Kraft die Bewegung beeinflusst, möge u die Geschwindigkeitscomponente parallel zur X-Axe bezeichnen; dieselbe ist eine Function der Zeit, welche zwischen zwei Zusammenstössen constante und während derselben schnell wechselnde Werthe ergibt. Besteht dagegen ein Potentialgefäll, so tritt eine Variation von u ein, welche mit δu bezeichnet werden soll. Für die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen gilt die Gleichung:

$$\frac{d\,\delta u}{dt} = -\frac{\varepsilon}{m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \tag{5}$$

worin m die Masse des Molecüls bedeutet.

Um den Einfluss der Zusammenstösse beurtheilen zu können, nehme ich an, dass neben dem soeben betrachteten

sich noch eine Anzahl anderer Molecüle unter den gleichen Bedingungen in der Gasmasse befinde. Der mittlere Werth u_m aller u ist dann gleich Null zu setzen, während der mittlere Werth der δu oder δu_m als eine stetige Function der Zeit angesehen werden kann.

Die Grössenordnung des Zeitelementes dt soll so gewählt sein, dass es zwar gegenüber der mittleren Dauer zwischen zwei Zusammenstössen verschwindet, während andererseits innerhalb derselben doch eine gewisse relativ kleine, absolut genommen aber nicht unbeträchtliche Zahl der electrisirten Molecüle zum Zusammenstosse gelangt. Die Veränderung, welche δu_m in dt erfährt, setzt sich dann aus zwei Theilen zusammen, aus einer Vergrösserung, welche der Beschleunigung der nicht zusammenstossenden Molecüle durch die electrische Kraft ihren Ursprung verdankt, und aus einer Verringerung wegen der theilweisen Uebertragung des durch die δu bedingten Momentes auf die neutralen Molecüle. Man könnte unter der Annahme der Gültigkeit der Gesetze des elastischen Stosses und auf Grund des Maxwell'schen Gesetzes denjenigen Bruchtheil jenes Momentes berechnen, welcher den electrisirten Molecülen selbst verbleibt. Da aber zu so specialisirenden Betrachtungen hier gar keine Nöthigung vorliegt, werde ich mich von denselben frei halten und den auf die neutralen Molecüle abgegebenen Bruchtheil jenes Momentes durch den unbekannten, aber constanten Factor α charakterisiren, von dem ich nur noch annehme, dass er positiv ist und zwischen 0 und 1 liegt, ohne sich einer dieser beiden Grenzen sehr zu nähern.

Man erhält dann die Gleichung:

$$\frac{d\,\delta u_m}{dt} = -\frac{\varepsilon}{m}\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\alpha}{\tau_m}\,.\,\delta u_m, \tag{6}$$

in welcher τ_m die mittlere Dauer des freien Weges zwischen zwei Zusammenstössen bedeutet.

Die Gleichung (6) kann sofort integrirt werden, und man erhält aus ihr:

$$-\frac{\varepsilon}{m}\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\alpha}{\tau_m}\delta u_m = C\,.\,e^{-\frac{\alpha}{\tau_m}\,.\,t}.$$

Die Integrationsconstante C lässt sich ermitteln, wenn der Anfangszustand (für $t = 0$) bekannt ist. Den grössten Werth nimmt δu_m für $t = \infty$ an. Diesem Werthe kommt es aber schon dann sehr nahe, wenn t viel grösser als τ_m geworden ist, d. h. schon nach Ablauf einer Zeitdauer, die zu gering ist, um die Molecüle nach Orten mit merklich abgeänderten Bedingungen überzuführen. Wir dürfen daher überall setzen:

$$(7) \qquad \delta u_m = -\frac{\tau_m}{\alpha} \cdot \frac{\varepsilon}{m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Analoge Gleichungen gelten für die anderen Coordinatenrichtungen.

Bei der Ableitung dieser Gleichung ist keine Rücksicht darauf genommen worden, dass die electrische Kraft Druckdifferenzen im Gase hervorruft, welche einen Rückstrom des ganzen Gemisches neutraler und electrisirter Molecüle hervorrufen. Diesem Umstande wird alsbald durch die Bedingung Rechnung getragen werden, dass die Zahl aller im Volumenelemente enthaltenen Molecüle sich mit der Zeit nicht ändern darf.

Die Zahl der Molecüle in 1 ccm, welche die Ladung ε bis $\varepsilon + d\varepsilon$ besitzen, sei jetzt mit $N f(\varepsilon)\, d\varepsilon$ bezeichnet; $f(\varepsilon)$ ist dann nicht nur von ε, sondern auch von den Coordinaten abhängig. Dann ist:

$$(8) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon)\, d\varepsilon = 1.$$

Der durch die Bewegungen δu_m veranlasste Electricitätsstrom im Sinne der X-Axe wird gleich:

$$-\frac{\tau_m}{\alpha . m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot N \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon)\, \varepsilon^2\, d\varepsilon.$$

Die Gesammtzahl der die Flächeneinheit im Sinne der positiven X-Axe mehr als im entgegengesetzten Sinne passirenden Molecüle, welche die soeben angegebene Ladung überführen, wird durch einen Ausdruck dargestellt, den man aus dem Vorstehenden erhält, wenn man unter dem Integralzeichen einen der beiden Factoren ε unterdrückt. Mit Be-

nutzung des Zeichens ϱ für die räumliche Dichte der freien Ladung kann man dafür auch schreiben:

$$-\frac{\tau_m}{\alpha\, m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \varrho .$$

Der Rückstrom, welcher durch die im Sinne der X-Axe bestehende Druckdifferenz veranlasst wird, ergibt sich hieraus durch Multiplication mit ϱ / N.

Bei Aufstellung der Gleichung für die wirklich eintretende Stromcomponente i_x ist noch auf die Wirkung der Diffusion Rücksicht zu nehmen, welche durch die Veränderlichkeit von $f(\varepsilon)$ mit dem Orte bedingt wird. Bezeichnet man den von Temperatur und Dichte des Gases in bekannter Weise abhängigen Diffusionscoëfficienten mit D, so erhält man schliesslich:

$$(9) \qquad i_x = -\frac{\tau_m}{\alpha \, . \, m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \left\{ N \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) \, . \, \varepsilon^2 \, d\varepsilon - \frac{\varrho^2}{N} \right\} - D \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} .$$

Durch diese Formel wird das gesuchte Stromgesetz noch nicht in expliciter Form gegeben, da vorläufig kein Anhaltspunkt für die Ermittelung der Function $f(\varepsilon)$ besteht. Wenigstens haben mich verschiedene Bemühungen in dieser Hinsicht bisher nicht zum Ziele geführt. Doch hindert dies nicht, aus Gleichung (9) eine Reihe wichtiger Schlüsse zu ziehen.

Der nächstliegende Schritt wird nun darin bestehen müssen, zu versuchen, ob man durch vereinfachende Annahmen über die Gestalt der Function $f(\varepsilon)$ sich den bisher bekannten Thatsachen anzuschliessen vermag.

c. Specialisirung der gefundenen Lösung.

Nur beispielsweise soll hier in der soeben erwähnten Absicht der einfachste Fall behandelt werden, welcher in Bezug auf die Form der Function $f(\varepsilon)$ gedacht werden kann. Derselbe beansprucht übrigens aus dem Grunde ein besonderes Interesse, weil er der Annahme von der electrolytischen Leitung der Gase entspricht.

Es sei also jetzt (indessen nur vorübergehend) angenommen, dass unter den N Gasmolecülen, welche das Volumen

von 1 ccm ausfüllen, n sich befinden, welche die bei allen gleiche positive Ladung ε besitzen, während n' mit der negativen Ladung $-\varepsilon_1$ behaftet, und alle $N-n-n_1$ übrigen unelectrisch sind. In diesem Falle ist $\varrho=\varepsilon n-\varepsilon_1 n_1$ zu setzen, und die Gl. (9) geht über in:

$$(9_a)\quad i_x = -\frac{\tau_m}{\alpha\,.\,m}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\left\{\varepsilon^2\,\frac{n(N-n)}{N}+\varepsilon_1{}^2\frac{n_1(N-n_1)}{N}+2\,\varepsilon\,\varepsilon_1\,\frac{n n_1}{N}\right\}.$$

Das Glied, welches sich auf die Diffusion bezieht, habe ich dabei vernachlässigt. Dass dasselbe unter gewöhnlichen Umständen ziemlich irrelevant sei, lässt sich schon von vornherein vermuthen; es ergibt sich dies aber auch aus den weiterhin folgenden Auseinandersetzungen.

Der durch die Formel (9_a) gegebene Ausdruck schliesst sich in mehrfacher Beziehung den Erfahrungen an. Zunächst vermag i_x grösser zu werden, ohne dass sich $\partial\varphi/\partial x$ merklich ändert, und zwar durch blosse Aenderung der n und n_1. Allerdings würde in dieser Hinsicht ein Maximum erreicht werden können, dessen analytische Bedingung von der Relation zwischen n und n_1 abhängt. Man würde also anzunehmen haben, dass bei den bisher ausgeführten Versuchen die Zahl der neutralen Molecüle jene der electrisirten sehr überwog.

Ferner wächst mit abnehmender Gasdichte die „Leitungsfähigkeit" des Gases. Freilich ergibt die Formel eine Abnahme dieser Leitungsfähigkeit bei steigender Temperatur. Indessen gilt dies nur so lange, als der ganze Entladungsraum erwärmt wird, und in diesem Falle wird aller Wahrscheinlichkeit nach der Vorgang an den Electroden in einem dem Stromflusse günstigen Sinne beeinflusst, d. h. n und n' erhöht, sodass trotz der Verringerung des vor der Klammer stehenden Factors τ_m der Strom anwachsen kann. Erhitzt man dagegen nur local, so wird nicht nur τ_m, sondern zugleich N geändert. Die Verkleinerung von τ_m erniedrigt, die gleichzeitige Verminderung von N erhöht die Leitungsfähigkeit.

Es hat gar keine Schwierigkeit, diese Verhältnisse rechnungsmässig zu verfolgen; ich sehe aber von der Wiedergabe der betreffenden Formeln ab, weil es vorläufig keineswegs

in meiner Absicht liegt, die Gl. (9_a) für das wahre Stromgesetz auszugeben. Für jetzt genügt es, nachgewiesen zu haben, dass Gl. (9_a) und daher auch die allgemeinere Gl. (9) den hier zur Prüfung herangezogenen Thatsachen nicht widerspricht.

d. Numerische Werthe.

Das nach der Convectionstheorie anzunehmende Stromgesetz Gl. (9) lässt keine Vorausberechnung der in einem concreten Falle zu erwartenden Stromintensität zu, weil in demselben noch eine unbekannte Function enthalten ist. Dagegen kann man umgekehrt die durch das Experiment gegebenen Zahlenwerthe zur Erforschung jener Unbekannten benutzen. Diesen Weg habe ich bisher nur in beschränktem Umfange einschlagen können, weil Versuchsreihen, in denen alle in Gl. (9) vorkommenden, der Messung zugänglichen Grössen zusammengehörig festgestellt wären, bisher nicht vorliegen. Indessen reicht das vorhandene Material aus, das Vorausgegangene wenigstens zu erläutern und das später Folgende zu begründen.

Setzt man der Kürze wegen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N f(\varepsilon) \frac{\varepsilon^2}{m} d\varepsilon = \gamma, \tag{10}$$

so lässt Gl. (9) einen Schluss auf den Werth von γ wenigstens der Grössenordnung nach zu. Es sei in einem Entladungsrohre die specifische Stromintensität $= 10^7$ mechanischen Einheiten; d. h. etwa $^1/_{360}$ Daniell-Siemens auf 1 qcm Querschnittsfläche, ein Werth, um welchen die von den Herren E. Wiedemann und Hertz beobachteten Grössen schwanken. Ferner soll im freien Gasraume (bei grösserer Rohrlänge) $\partial \varphi / \partial x = {}^1/_{1500}$ statischen Einheiten, d. h. etwa 1 Volt auf 5 cm gesetzt werden, was im Hinblicke auf die Versuche des Hrn. Hittorf wenigstens ungefähr den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen wird. Setzt man die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen $\tau_m = 10^{-6}$ sec, so entspricht dies einer relativ hohen Verdünnung, die aber vielfach bei diesen Versuchen überschritten wurde. Für α möge rund 0,5 gesetzt werden, was wenigstens der Grössenordnung nach auch in

dem Falle als sicher zulässig zu erachten ist, wenn die in dem Entladungsraum vorhandenen Molecüle, resp. Atome verschiedene Massen haben.

Berücksichtigt man in Gl. (9) nur das mit γ behaftete Glied und setzt die angegebenen Werthe ein, so erhält man daraus:
$$\gamma = 75 \,.\, 10^{14} \sec^{-2}.$$

In Wirklichkeit muss indessen γ noch etwas grösser sein wegen des zweiten Gliedes in der Klammer der Gl. (9), während der Einfluss der Diffusion wieder vernachlässigt werden kann. Aus der Ableitung der Formeln geht indessen hervor, dass dieser Umstand auf die Grössenordnung des für γ zu setzenden Werthes nicht von merklichem Einflusse sein kann.

Es wird nun zu prüfen sein, ob der sehr hohe Werth von γ, auf den wir hier geführt wurden, sich auf Grund unserer bisherigen Kenntniss als wahrscheinlich oder wenigstens als möglich bewährt. Den grössten Werth würde γ nach Gl. (10) annehmen, wenn alle Molecüle die grösste (positive oder negative) Ladung hätten. Umgekehrt muss diese grösste Ladung einzelner Molecüle wesentlich höher sein, als wir sie durch gleiche Vertheilung auf alle Molecüle berechnen können. Unter dieser letzteren Annahme würde man für γ setzen können:
$$\frac{N\varepsilon^2}{m} \quad \text{oder} \quad \frac{\varrho^2}{Nm}.$$

Denken wir uns die Röhre mit Sauerstoff gefüllt, so würde im Einklange mit der Annahme für τ_m die Dichte etwa gleich $5 \,.\, 10^{-5}$ derjenigen bei atmosphärischem Drucke, und daher $N.m$ ungefähr gleich $6 \,.\, 10^{-8}$ g pro Cubikcentimeter zu setzen sein. Damit würden wir auf den Werth:
$$\varrho = 22 \,.\, 10^3 \,\mathrm{cm}^{-3/2}\, \mathrm{g}^{1/2} \sec^{-1}$$
geführt. Um eine missverständliche Auffassung dieses Resultates zu verhüten, hebe ich noch ausdrücklich hervor, dass bei der Ableitung desselben so gerechnet wurde, als wenn alle Ladungen das gleiche Vorzeichen hätten, weil dieses letztere auf den Werth von γ ganz ohne Einfluss ist. Der gefundene Werth von ϱ ist also keineswegs mit dem wahren Werthe der räumlichen Dichte der freien Ladung zu verwechseln.

Immerhin lässt uns dieses Resultat erkennen, dass Molecüle mit so hohen (theils positiven, theils negativen) Ladungen vorkommen müssen, dass man auf den ersten Blick an der Wahrscheinlichkeit derselben und damit an der Zulässigkeit der ganzen Convectionstheorie zweifeln möchte. Dieser Zweifel verschwindet indessen, wenn man zum Vergleiche eine Angabe über die Electrolyse des Wassers heranzieht. Man weiss, dass bei diesem Processe 1 Amp. in der Secunde rund 0,08 mg Sauerstoff abscheidet. Andererseits entspricht 1 Amp. dem Uebergange von $3 . 10^9$ electrostatischen Einheiten pro Secunde. Man wird also sagen dürfen, dass an 1 g Sauerstoff etwa $40 . 10^{12}$ mechanische Einheiten der Electricität gebunden erscheinen. Nach diesem Maassstabe würden wir auf die in dem oben behandelten Beispiele in 1 ccm enthaltene Menge von $6 . 10^{-8}$ g einen electrischen Inhalt von $24 . 10^5$ C.-G.-S.-Einheiten als möglich anzusehen haben.

Diese Zahl ist aber nicht nur von gleicher Grössenordnung wie die oben als mindestens nothwendig gefundene, sondern übertrifft sie noch um das Hundertfache.

In grober Annäherung müssen wir also bei Zugrundelegung der Convectionstheorie den geladenen Molecülen Ladungen von gleicher Grössenordnung zuschreiben, wie sie bei der Electrolyse an jene geknüpft erscheinen.

Man wird mir wohl ohne weiteres zugeben, dass dieses Resultat viel eher geeignet erscheint, die untersuchte Hypothese zu stützen, als dieselbe zu entkräften. Ebenso gelangt man zu Ergebnissen, welche mit den hier gezogenen Grundlinien der Convectionstheorie conform sind, wenn man die Kräfte und Beschleunigungen bestimmt, welche den electrisirten Molecülen zukommen.

Zu diesem Zwecke greife ich auf Gl. (5) zurück. Setzt man, wie seither, $Nm = 6 . 10^{-8}$, $\partial\varphi / \partial x = {}^1/_{1500}$ und $N\varepsilon > 22 . 10^3$, so wird:

$$\frac{du'}{dt} > 24 . 10^7.$$

Die electrische Kraft ist also ganz erheblich grösser als die Schwerkraft. Nehmen wir dem oben gezogenen Vergleiche entsprechend an, dass der wahre Werth von du'/dt

für die Molecüle mit der grössten Ladung 100 mal so gross ist als die gefundene untere Grenze, so kommen wir auf eine Beschleunigung, welche 24.10^6 mal so gross ist als jene der Schwere. Während der Zeit $\tau_m = 10^{-6}$ sec zwischen zwei Zusammenstössen kommt eine Geschwindigkeitsvermehrung von 240 m pro Secunde, d. h. eine zwar erhebliche, aber keineswegs excessive Erhöhung der Temperatur zu Stande.

Es ist klar, dass bei der Wirksamkeit so grosser Kräfte der Einfluss der Diffusion auf den Strom unter gewöhnlichen Umständen nicht in Betracht kommen kann.

e. Stromschwankungen.

Die Erklärung des Zustandekommens der Stromschwankungen, und namentlich der grossen Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser letzteren legt scheinbar der Convectionshypothese die grössten Schwierigkeiten in den Weg. Dies geht so weit, dass man geglaubt hat, den electrisch geladenen Molecülen Geschwindigkeiten von 10 Meilen und mehr beilegen zu müssen. Nachdem sich diese vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie ganz unhaltbare Annahme auch durch optische Versuche zurückweisen liess, hielt man sich für berechtigt, auf die gänzliche Unhaltbarkeit der Convectionstheorie zu schliessen.

Die Zurückweisung jenes Einwandes wird daher als der wichtigste Theil dieser Untersuchung zu betrachten sein. Diese Zurückweisung ist mir nicht nur vollständig gelungen, sondern ich wurde zu diesem Resultate auch ohne jegliche ad hoc eingeführte Annahme durch eine consequente Weiterentwickelung der an die Spitze dieser Untersuchung gestellten Annahme II geführt. Der Einwand, welcher die Convectionstheorie für immer zu beseitigen schien, erweist sich daher nicht nur als nicht stichhaltig, sondern er ist geradezu falsch, weil er mit den Grundanschauungen über den convectiven Entladungsvorgang unvereinbar ist. Der Beweis, den ich für diese Behauptung jetzt führen werde, ist ein rein mathematischer und daher, wenn kein Rechenfehler vorliegt, zwingender.

In einem Gasraume möge zunächst ein constanter electrischer Strom bestehen. Die Intensität desselben kann auch

gleich Null sein, nur soll dann angenommen werden, dass diejenige Mischung geladener und neutraler Molecüle vorhanden ist, welche hier als Vorbedingung für das Zustandekommen eines Gasstromes erkannt wurde.

Der vorher constante Zustand soll dann zur Zeit $t = 0$ an irgend einem Orte eine Störung erfahren. Es soll die Stromschwankung behandelt werden, die dadurch in dem ganzen durchströmten Raume bewirkt wird. Da wir nach den Versuchsergebnissen von vornherein vermuthen müssen, dass sich diese Schwankung mit äusserst grosser Geschwindigkeit fortpflanzt, genügt es, den Vorgang innerhalb einer Zeit zu betrachten, die so klein ist, dass dagegen selbst die Zeitdauer zwischen zwei Zusammenstössen verschwindet.

Die Bezeichnungen der den Stromschwankungen entsprechenden Grössen sollen von den früher gebrauchten gleichartigen durch Accente unterschieden werden. Der Stromcomponente i_x, welche der Zeit nach constant ist, superponirt sich also die variabele Intensität i_x'. Ebenso ist φ' die Variation des Potentials φ, welche durch die Störung und die durch sie veranlasste Stromschwankung zu Stande kommt.

An Stelle der Gl. (6) tritt jetzt:

$$(11) \qquad \frac{\partial u'}{\partial t} = -\frac{\varepsilon}{m}\frac{\partial \varphi'}{\partial x}.$$

Denn während des sehr kleinen Zeitraumes, in dem der Verlauf der Stromschwankung untersucht werden soll, bleibt das zweite Glied auf der rechten Seite der Gl. (6), welches die Wirkung der vereinzelt vorkommenden Zusammenstösse berücksichtigt, unendlich klein gegenüber dem ersten. Da i_x' in leicht ersichtlicher Weise von u' abhängt, ergibt sich aus Gl. (11) mit Benutzung des durch Gl. (10) definirten Werthes γ:

$$(12) \qquad \frac{\partial i_x'}{\partial t} = -\gamma\frac{\partial \varphi'}{\partial x}, \quad \frac{\partial i_y'}{\partial t} = -\gamma\frac{\partial \varphi'}{\partial y}, \quad \frac{\partial i_z'}{\partial t} = -\gamma\frac{\partial \varphi'}{\partial z}.$$

Differentiirt man der Reihe nach diese Gleichungen nach x, y, z und addirt, so erhält man:

$$(13) \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{\partial i_x'}{\partial x} + \frac{\partial i_y'}{\partial y} + \frac{\partial i_z'}{\partial z}\right\} = -\gamma\,\Delta^2\varphi'.$$

Der Klammerwerth auf der linken Seite stellt aber den

negativen Differentialquotienten der Dichte ϱ' nach der Zeit dar, während man für die rechte Seite den aus der Laplace'-Poisson'schen Gleichung folgenden Werth einsetzen kann. Man erhält hierdurch:

$$\frac{\partial^2 \varrho'}{\partial t^2} = -4\pi\gamma \cdot \varrho'. \tag{14}$$

Die vollständige Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$\varrho' = U_1 \cos(t\sqrt{4\pi\gamma}) + U_2 \sin(t\sqrt{4\pi\gamma}), \tag{15}$$

worin U_1 und U_2 von der Zeit unabhängige Functionen der Coordinaten sind.

Die Gleichung (15) spricht aus, dass sich die Störung in Form einer Welle ausbreitet. Für die Schwingungsdauer t_0 einer Welle erhält man:

$$t_0 = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}. \tag{16}$$

Oben ergab sich, dass man γ höher als $75 . 10^{14}$ sec^{-2} setzen muss. Demnach ist der höchste Werth, den man vorläufig für t_0 setzen kann:

$$t_0 = 2 . 10^{-8} \,\mathrm{sec},$$

jedenfalls also nur ein ziemlich kleiner Bruchtheil der mittleren Zeitdauer zwischen zwei Zusammenstössen.

Um aus der Schwingungsdauer auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit schliessen zu können, bedarf man noch eines Kriteriums für die Wellenlänge. Durch die hier dargelegte Theorie wird ein solches nicht gegeben; vielmehr wird derselbe Gasraum fähig sein, Stromschwingungen von verschiedener Wellenlänge fortzupflanzen, je nach der Art der Erregung.

Es liegt nahe, die Stromschwankungen in Parallele zu stellen mit den Schallschwingungen. Der Schall pflanzt sich dadurch fort, dass die von demselben afficirten Molecüle beim Anstosse ihren Nachbarmolecülen einen Theil des der Schallschwingung entsprechenden Momentes abgeben. Bei der Stromschwankung beginnt dagegen der Einfluss der afficirten Molecüle auf ihre Nachbarmolecüle schon lange vor dem Zusammenstosse und bei den minimalsten Verrückungen. Die Gleichung (16) und der aus ihr gefundene Zahlenwerth zeigen, dass die Stromschwankung schon um eine Anzahl von Wellenlängen vorangeschritten ist, bis jedes Molecül

durchschnittlich einmal zum Anstosse gelangt. Daraus erklärt sich die viel grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Stromschwankung gegenüber jener des Schalles.

Im Gegensatze zur Fortpflanzung des Schalles und jener des Lichtes ist ein Gasraum von gegebener Zusammensetzung nur zur Fortpflanzung von Stromschwankungen gleicher Schwingungsdauer fähig. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit muss daher für verschiedene Wellenlängen verschieden gross ausfallen. Offenbar entsprechen indessen relativ kleinen Wellenlängen mit Rücksicht auf Gleichung (16) schon beträchtliche Fortpflanzungsgeschwindigkeiten.

Wer dächte bei der Discussion dieser Stromschwankungen nicht an die geschichtete Entladung? Es liegt zwar keineswegs in meiner Absicht, hier die Frage zu erörtern, wie durch die Bewegungen der geladenen und neutralen Molecüle die Lichterscheinungen im Entladungsraume bedingt werden. Die Analogie jener Schichten mit den Phasen einer Schwingungsbewegung ist aber eine so offenbare und auch schon längst hervorgehobene, dass ich nicht umhin kann, auf dieselbe hier Rücksicht zu nehmen. Es soll davon aber nur mit dem ausdrücklichen Vorbehalte Gebrauch gemacht werden, dass die Widerlegung der gegen die Convectionshypothese vorgebrachten Einwände von der Benutzung dieses Beweismittels ganz unabhängig ist.

Setzt man dem Schichtenabstande ungefähr entsprechend die Wellenlänge der behandelten Stromschwankung gleich 5 cm, so wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit grösser als $25 . 10^7$ cm oder mehr als 300 Meilen in der Secunde. Die Geschwindigkeiten der leuchtenden Gasmolecüle sind hiergegen unvergleichlich gering und nicht grösser, als sie die kinetische Gastheorie für die betreffende Temperatur erfordert.

Für eine Welle, welche sich in der Richtung der X-Axe ausbreitet, erhält man noch:

$$(17)\left\{\begin{aligned} i'_x = c_1 + w\left\{c_2 \cos\left(x\sqrt{\frac{4\pi\gamma}{\omega^2}}\right) + c_3 \sin\left(x\sqrt{\frac{4\pi\gamma}{\omega^2}}\right)\right\} \cos\left(t\sqrt{4\pi\gamma}\right), \\ + w\left\{c_4 \cos\left(x\sqrt{\frac{4\pi\gamma}{\omega^2}}\right) + c_5 \sin\left(x\sqrt{\frac{4\pi\gamma}{\omega^2}}\right)\right\} \sin\left(t\sqrt{4\pi\gamma}\right), \end{aligned}\right.$$

worin die c constante Coëfficienten und w die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeuten.

f. Schlussbemerkungen.

Durch die vorstehende Analyse habe ich meinen Zweck erreicht, welcher nur darin bestand, den Nachweis zu führen, dass die Annahme der convectiven Entladung mit den bisher gefundenen Thatsachen keineswegs im Widerspruche steht, vielmehr besser damit zu vereinen ist, als jede andere Theorie. Ich möchte hier nur noch hinzufügen, dass, soweit ich sehe, alle Schwierigkeiten, welche der Erklärung jener Phänomene bisher entgegenstanden, hinwegfallen, wenn man auf die frühere mechanische Theorie der Herren G. Wiedemann und Rühlmann in ihren Grundzügen zurückgeht und sich zugleich einigen der von Hrn. A. Schuster vertretenen Anschauungen anschliesst. In der letzteren Hinsicht glaube ich zwar nicht, dass die wesentlich electrolytische Leitung der Gase durch die Thatsachen bewiesen oder auch nur sehr wahrscheinlich gemacht sei. Indessen sprach bei der hier durchgeführten Untersuchung nichts gegen und manches für jene Annahme; ich habe mich daher bemüht, jene Frage überall als eine offene zu hehandeln.

Mehrere Ausführungen des Hrn. Schuster sind indessen, wie mir scheint, nicht mit Nothwendigkeit an die Voraussetzung der electrolytischen Leitung gebunden. Dies gilt besonders von den Bemerkungen über Stromverzweigungen, transversale Leitungsfähigkeit, Widerstand des dunklen Kathodenraumes und das Auftreten der Dunkelfläche (dark area).

Nach alledem halte ich die Auffassung der Gasentladung als einer wesentlich convectiven für die richtige Erklärung der Thatsachen, sei es nun, wie ich zunächst annehmen möchte, dass die unzersetzten Molecüle, sei es, dass die durch Electrolyse aus denselben hervorgehenden Ionen die Vehikel der Electricität bilden.

Leipzig, im Januar 1888.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1888. ANNALEN № 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXIV.

I. *Ueber die bei der Beleuchtung entstehende electromotorische Kraft im Selen; von W. von Uljanin.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1.)

I. Einleitung.

Die Ersten, welche eine electromotorische Kraft bei der Beleuchtung des Selens bemerkten, waren Adams und Day.[1]) Ein im Sandbade krystallinisch gemachter Selenstab, an den als Electroden Platindrähte angeschmolzen waren, wurde an einem Ende beleuchtet. Es zeigte sich ein Strom vom dunklen Ende zum beleuchteten, manchmal aber umgekehrt. Ein zweiter Selenstab zeigte eine ganz ähnliche Erscheinung, ein drittes vom gleichen Stück abgebrochenes Stäbchen war nicht electromotorisch erregbar.

Erst im Jahre 1881 machte Kalischer[2]), eingedenk der Entdeckung von Adams und Day, einige Versuche in dieser Richtung. Er benutzte dazu eine Selenzelle, deren Electroden von zwei auf einer Glasröhre sehr nahe aufgewundenen Messingdrähten gebildet wurden. Er beleuchtete sie mit Sonnenlicht durch eine sich drehende durchlöcherte Scheibe und bekam einen Ton im Telephon. Nur eine Stelle des Präparates war electromotorisch erregbar, und diese war auch in Bezug auf die Widerstandsänderung die empfindlichere. Bei längerem Gebrauche entstand eine Ermüdung der Zelle, von der sie sich im Dunkeln nach einiger Zeit erholte. Der Widerstand der Zelle nahm mit der Zeit ab, und die Erregbarkeit wurde immer geringer, bis sie nach einigen Monaten ganz verschwand.

1) Adams u. Day, Proc. Roy. Soc. **25**. p. 113. 1876.

2) Kalischer, Rep. d. Phys. **17**. p. 563. 1881.

Besonderes Interesse verdienen die Arbeiten von Fritts.[1]) Er construirte eine ganz neue Art von Präparaten, welche zur Erzeugung von Strömen durch Beleuchtung sehr geeignet sind. Das Selen hat die Form eines sehr dünnen Scheibchens, welches durch Erwärmen krystallinisch gemacht ist. Eine Electrode wird durch ein Messingblech gebildet, an dem das Selen haftet, die andere besteht aus durchsichtigem Blattgold, durch welches hindurch das Präparat beleuchtet wird. Durch diese Anordnung entsteht der grosse Vorzug vor den früheren Präparaten, dass nur eine Electrode beleuchtet wird, während die andere im Dunklen bleibt. Die Hauptresultate seiner Beobachtungen in Bezug auf die auftretende electromotorische Kraft lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1) Viele von den Präparaten zeigen bei Beleuchtung eine beträchtliche[2]) Potentialdifferenz. Der Strom, welcher von der hinteren Electrode durch die äussere Leitung zur vorderen Goldelectrode fliesst, ist constant. Der Strom erscheint sogleich bei der Beleuchtung und verschwindet ebenso schnell beim Verdunkeln. (Fritts spricht die Vermuthung aus, dass bei diesen Selenelementen die Lichtenergie direct in electrische Energie verwandelt werde.)

2) Es scheint kein Zusammenhang zu sein zwischen der Widerstandsempfindlichkeit und der Erregbarkeit der Präparate. Die besten Photoelemente sind stark polarisirbar und zeigen eine starke Widerstandsänderung beim Umkehren des Stromes.

Bald nach Erscheinen dieser Fritts'schen Arbeiten theilte Siemens[3]) der Berliner Academie einige Versuche mit zwei ihm von Fritts gesandten Selenelementen mit. Eines derselben gab einen beständigen Strom bei der Beleuchtung, der bis zum Aufhören derselben ungeschwächt fortdauerte. Er erklärt sich mit der Vermuthung von Fritts,

---

1) Fritts, Sill. Journ. **126.** p. 465. 1883 u. Lumière électrique. **15.** p. 226. 1885.

2) Die Grösse derselben ist nicht angegeben.

3) Siemens, Berl. Ber. 1885. p. 147; Phil. Mag. (5) **19.** p. 315. 1885.

dass der entstehende Strom direct verwandelte Lichtenergie sei, einverstanden.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Kundt habe ich die Untersuchung über Erzeugung electromotorischer Kräfte im Selen durch Beleuchtung nochmals aufgenommen. Die Hauptaufgabe war, eine zuverlässige Methode zur Herstellung wirksamer Selenpräparate zu finden.

II. Die verschiedenen Selensorten.

Ich hatte im ganzen drei verschiedene Selensorten zur Verfügung, welche aus drei verschiedenen Fabriken als chemisch-reines Selen in Stäben bezogen worden waren.

Nr. I, von Nöllner in Darmstadt, war röthlichbraun, zeigte im geschmolzenen Zustande eine spiegelglatte Oberfläche, welche beim raschen Abkühlen auch so erstarrte, und hatte die Eigenschaft, durch Erwärmen sehr leicht und schnell in eine mattgraue krystallinische Modification überzugehen.

Nr. II, von Trommsdorff in Erfurt, war glänzend schwarz. Geschmolzen hatte es eine matte Oberfläche, es war gleichsam mit einer Haut bedeckt. Beim raschen Abkühlen blieb die Oberfläche theilweise mattschwarz und uneben. Es krystallisirte beim Erwärmen nicht so schnell.

Nr. III, von Merck in Darmstadt, war ebenfalls glänzend schwarz, zeigte aber geschmolzen eine glänzende Oberfläche wie Nr. I. Es krystallisirte noch leichter als Nr. I.

Hr. Prof. Rose hatte die Freundlichkeit, diese drei Selensorten im hiesigen chemischen Institute quantitativ untersuchen zu lassen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Das Resultat der Analyse ist in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die Zahlen Procente bedeuten. Die eingeklammerten Zahlen geben die Maximalmengen an, welche vorhanden sein können. Wahrscheinlich sind die wirklich vorhandenen Mengen noch beträchtlich geringer.

	Nr. I	Nr. II	Nr. III
S	1,22	0,11	0,17
Hg	(0,05)	0,12	—
Sb	(0,22)	(0,13)	—
As	(0,07)	(0,03)	—
Pb, Bi, Cu	(0,11)	(0,19)	—

Ich muss gleich hier bemerken, dass in den fertigen Präparaten diese drei verschiedenen Selensorten keinen merklichen Unterschied zeigten; daraus folgt, dass innerhalb dieser Grenzen die beigemengten fremden Metalle keinen Einfluss auf die Eigenschaft der Präparate haben.

Nr. I ist zur Herstellung der empfindlichen Präparate nach der endgültigen Methode nicht verwendet worden. Dieselben sind entweder aus Nr. II oder III hergestellt.

III. Herstellung der Präparate.

Vor allem versuchte ich, Präparate in der Art der Fritts'schen herzustellen, da ich den grossen Vorzug einsah, welchen eine Beleuchtung in der Richtung des Stromes bietet. Leider aber sind von Fritts in seinen Arbeiten gar keine näheren Angaben gemacht über die Art und Weise, wie er den Strom von der Goldelectrode weiterführt. Ich versuchte es auf verschiedene Weise, sowohl durch Anklemmen eines Stanniolkissens, als auch durch Anlöthen. Beide Contacte waren sehr unsicher. Ferner haftete das angedrückte Blattgold nicht fest am Selen, sondern blätterte sich mit der Zeit ab. Nebenbei machte ich einige Präparate nach den früheren Mustern von Siemens, Adams und Day, Bidwell. Zwei Drähte von gleichen oder auch verschiedenen Metallen wurden möglichst nahe auf eine Glasplatte aufgewickelt und die Zwischenräume zwischen ihnen mit Selen ausgefüllt. Diese Präparate zeigten bei der Beleuchtung eine Widerstandsabnahme bis zu 80 Proc., aber absolut keine electromotorische Kraft. Auf den Rath von Hrn. Prof. Kundt ersetzte ich nun das Gold an den Fritts'schen Präparaten durch Platinspiegel.[1]) Ausser ihrer Festigkeit haben solche Spiegel vor dem Blattgold den grossen Vorzug, dass sie das ganze Spectrum fast gleichmässig abgeschwächt hindurchlassen. Es wurde also nun an ein auf einem Messingblech krystallinisch gemachtes Selenscheibchen als zweite Electrode ein Stück Platinspiegel mit einer Klemme fest angepresst. Zur Weiter-

1) Glas, auf welchem eine dünne, durchsichtige Platinschicht eingebrannt ist.

leitung des Stromes wurde an das Platinglas ein Streifchen Messingblech angelöthet. Als sich mehrere mal die Selenplättchen beim Krystallinischmachen von ihrer Messingunterlage trennten, klemmte ich sie zwischen zwei Platinspiegel, um sie von beiden Seiten beleuchten zu können. Auf diese Weise wurden sehr viele Präparate hergestellt, welche bei der Beleuchtung eine electromotorische Kraft zeigten. Dass durch das Anklemmen der Contact zwischen Selen und Platinspiegel ein schlechter und leicht veränderlicher war, war nicht von wesentlicher Bedeutung, da die electromotorischen Kräfte am Electrometer gemessen wurden. Später überzeugte ich mich, dass die Präparate ebenso empfindlich wurden, wenn das Selen, anstatt auf Messing, auf Glas geschmolzen wurde. Dies erlaubte nun, das Selen gleich zwischen den als Electroden dienenden Platinspiegeln zu schmelzen. Dadurch wurde der Contact zwischen Selen und Platinspiegeln ein viel besserer, und deshalb der Widerstand ein kleinerer als früher. Erst dann wurde es möglich, ein Galvanometer zu benutzen. Nach der zuletzt erwähnten Methode, welche sich besser als die vorhergehenden bewährte, werden die Präparate folgendermassen hergestellt:

Zwei gleich grosse Stücke Platinglas, auf welchen das Platin fest eingebrannt ist, werden, nachdem sie sorgfältig mit einem Leder abgerieben worden sind, auf eine dicke Eisenplatte gelegt, welche von unten mit einem Bunsen'schen Brenner erhitzt wird. Wenn die Spiegel heiss genug sind, wird der eine von ihnen mit einem Selenstäbchen bestrichen, der andere wird dann sogleich heiss darauf gedrückt, nachdem vorher zur Verhütung einer directen Berührung beider Platinspiegel dünne Glimmerstreifchen aufgelegt worden sind. Die beiden Spiegel werden so aufeinander gelegt, dass von jedem ein Stück über den Rand des anderen herausragt. An diese werden die Messingstreifen angelöthet. Sodann wird das Präparat von der heissen Metallplatte abgenommen und zwischen mehreren Lagen Papier unter dem Drucke eines Gewichtes abgekühlt. Die Selenschichte nimmt dann die Dicke der dazwischen liegenden Glimmerstreifchen an. — Dieselbe betrug 0,05 bis 0,15 mm.

Wenn die Selenschicht erstarrt ist, haften die zwei Gläser so fest zusammen, dass sie kaum auseinander zu reissen sind. Da aber das Selen im krystallinischen Zustande brüchiger ist, wurden die Präparate mit zwei Drähten zusammengebunden.

Die Ueberführung des Selens aus dem amorphen Zustand in einen krystallinischen, wodurch erst das Präparat für Licht empfindlich wird, geschieht allgemein durch sehr langes Erwärmen und sehr langsames Abkühlen. Fritts gibt eine bestimmte Vorschrift, nach der zu verfahren wäre, nicht an. Man muss sich deshalb an die Angaben früherer Beobachter halten.

Adams und Day[1]) gruben in ein Sandbad eine zur Rothgluht erhitzte eiserne Kugel ein, nahmen sie nach einiger Zeit heraus und setzten an ihre Stelle das Selenpräparat. Die zahlreichsten und genauesten Untersuchungen über die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Selenmodificationen machte Siemens.[2]) Er fand, dass man durch Erhitzen auf 100° eine andere Modification erhält, als durch Erhitzen auf 200°. Die erste Modification, die „krystallinische", leitet wie ein Electrolyt, d. h. ihr Widerstand nimmt mit wachsender Temperatur ab; die zweite, die „metallische", ändert ihre Leitungsfähigkeit wie die Metalle. Diese fand er in Bezug auf die Widerstandsänderung viel lichtempfindlicher als die „krystallinische". Er benutzte ein Bad von Steinöl und erhitzte zwei Stunden lang.

Ich versuchte der Einfachheit halber das Sandbad; die Präparate wurden, in Papier gewickelt, in die Mitte eines ziemlich grossen Sandbades vergraben. Dasselbe wurde mit einem grossen Gasbrenner erhitzt. Wenn die Temperatur bis 200° gestiegen war, wurde der Gashahn abgedreht und die Präparate erst dann herausgenommen, wenn sich das Sandbad abgekühlt hatte. Dies dauerte 3—4 Stunden. Auf diese Weise erhielt ich sehr viele empfindliche Präparate, nur war diese Methode nicht sicher; oft sind ganze Partien,

---

1) Adams u. Day, l. c.

2) Siemens, Pogg. Ann. **159.** p. 117. 1876 und Wied. Ann. **2.** p. 521. 1877.

welche auf einmal im Sandbad erwärmt wurden, unempfindlich ausgefallen. Auch wurden die empfindlichen Präparate durchaus nicht alle gleich, sondern zeigten oft die verschiedensten Eigenschaften.

Bell[1]) sagt in der Beschreibung seines Photophons, die beste und schnellste Methode, das Selen empfindlich zu machen, sei, das Präparat auf einer dicken Metallplatte nicht ganz bis zur Schmelztemperatur zu erhitzen; dann gehe sehr schnell das amorphe Selen in körniges, krystallinisches über, man könne es dann beliebig schnell abkühlen. Auf diese Weise gelang es mir, einige recht empfindliche Präparate herzustellen. Vortheilhaft ist diese Methode hauptsächlich wegen der kurzen Zeit, die sie erfordert; in einigen Minuten verwandelt sich die schwarze, glänzende Selenoberfläche in eine mattgraue, körnige, und das Präparat ist fertig. Nur ist diese Methode noch unsicherer als die vorhergehende, weil jede Controle über die erreichte Temperatur unmöglich ist.

Zuletzt wandte ich die Siemens'sche Methode an, welche sich auch als die bei weitem beste erwies. Es wurden zu diesem Zwecke die Präparate in ein Paraffinbad von 195° gesteckt, welches zwei Stunden lang mit einem Thermostaten auf dieser Temperatur gehalten wurde. Die Präparate wurden erst dann herausgenommen, wenn das Paraffin erstarrt war. Hier muss ich bemerken, dass ein langsames Abkühlen nothwendig zu sein scheint, denn als einmal die Präparate aus dem heissen Paraffin herausgenommen wurden, zeigten sie alle eine viel geringere Empfindlichkeit, als die anderen. Durch nochmaliges Eintauchen in Paraffin von 195° und langsames Abkühlen wurden sie bedeutend empfindlicher. Alle Präparate, bei welchen das Selen zwischen den zwei Platinspiegeln geschmolzen worden war, und welche auf die eben beschriebene Weise im Paraffinbad krystallinisch gemacht wurden, zeigten eine viel stärkere electromotorische Kraft und einen geringeren Widerstand als die früheren; ferner hatten sie ganz übereinstimmende Eigenschaften gegen

1) Bell, Ann. de chim. et de phys. (5) **31.** p. 399. 1880.

das Licht, sodass diese Methode als eine vollständig sichere zu bezeichnen ist. Ich erhitzte auch einige Präparate in einem Paraffinbad von 100°, um die Siemens'sche „krystallinische" Modification zu untersuchen. Dieselben zeigten sämmtlich weder eine Spur von electromotorischer Kraft noch Abnahme ihres Widerstandes bei der Beleuchtung. In Bezug auf die Aenderung des Widerstandes beider Modificationen mit der Temperatur stimmten einige Beobachtungen, die ich anstellte, mit den Angaben von Siemens überein.

Die früher im Sandbade hergestellten Präparate bestehen wahrscheinlich aus Mischungen der bei 100° und der bei 200° entstehenden Modificationen, da sie langsam bis zu 200° erwärmt wurden. Diese Präparate bilden auch demgemäss eine Zwischenstufe zwischen den auf 100° erwärmten unempfindlichen und den bis 200° erwärmten sehr empfindlichen Präparaten. Die Ungleichheit der einzelnen Präparate erklärt sich durch die nicht immer gleiche Vertheilung der beiden Selenmodificationen. Bestätigt wird diese Vermuthung durch das Aussehen des Selens von verschiedenen Präparaten unter dem Mikroskop. Eine Bruchfläche oder eine durch Abschleifen mit feinstem Schmirgel hergestellte Fläche eines Selenstückes von einem unempfindlichen Präparat, das nur bis 100° erwärmt wurde, ist gleichmässig krystallinisch mit scheinbar abgerundeten Unebenheiten. Eine gleich hergestellte Fläche eines Stückes von einem empfindlichen Präparat, das auf 195° im Paraffinbad erwärmt wurde, erscheint unter dem Mikroskop viel verwachsener, schneeflockenähnlich, und zeigt dabei eine hellere, graue Färbung. Die im Sandbad krystallinisch gemachten Präparate, von denen sehr viele im Mikroskop betrachtet wurden, zeigen verschieden gestaltete Oberflächen, welche bald mehr der einen, bald mehr der anderen der oben beschriebenen Modificationen gleichkommen. In vielen derartigen Präparaten sind beide Modificationen leicht zu unterscheiden. Das Präparat, von welchem ein Stück in Fig. 1 abgebildet ist, ist an den Rändern ganz der empfindlichen helleren Modification gleich. Gegen die Mitte sind aber Stücke der anderen dunkleren Modification eingewachsen. Eine solche Stelle ist in Fig. 1 abgebildet.

IV. Versuchsanordnung.

Zur Beleuchtung der Präparate diente ein Kästchen mit einer Seitenöffnung, vor welche vom Beobachtungsplatz aus mittelst einer Schnur eine Verschlussplatte gezogen werden konnte. Die an die Platinspiegel gelötheten Messingelectroden wurden in zwei Quecksilbernäpfe im Innern des Kästchens eingesetzt. Zur Absorption der Wärmestrahlen stand vor dem Kästchen immer ein planparalleles Gefäss von 10 cm Dicke mit Alaunlösung. Wenn nur möglich, wurde zur Beleuchtung Sonnenlicht gebraucht, welches mittelst eines Heliostaten auf das Präparat geworfen wurde. Zwischen Alaunlösung und Präparat stand eine Linse, welche das Licht auf letzteres concentrirte. Wenn die Sonne versagte, wurde electrisches Bogenlicht verwendet.

Anfangs wurde zur Messung der Potentialdifferenzen ein Thomson'sches Quadrantelectrometer gebraucht; es erwies sich aber etwas zu unempfindlich, und es wurden deshalb die Messungen mit dem Lippmann'schen Capillarelectrometer ausgeführt. Gewöhnlich wurde die Quecksilberkuppe nicht mittelst der Druckvorrichtung auf den Nullpunkt zurückgebracht, sondern ihre Verschiebung direct an einer im Mikroskop befindlichen Ocularscala mit 80 Theilstrichen abgelesen. Die Empfindlichkeit der Capillaren war so gewählt, dass die Verschiebung um einen Scalentheil einer Potentialdifferenz von 0,0008 Volt entsprach. Nur später bei den sehr empfindlichen Präparaten musste ich zur Messung der grösseren Potentialdifferenz die Druckvorrichtung gebrauchen. Ein Vorzug dieser verhältnissmässig geringen Empfindlichkeit ist die momentane, präcise Einstellung und rasche, völlige Rückkehr zum Nullpunkt. Das Instrument wurde mehrere male calibrirt.

Zur Messung des Widerstandes konnte das Präparat durch Umlegen einer Wippe als vierter Zweig in eine Wheatstone'sche Brückencombination eingeführt werden; als Vergleichswiderstand diente ein grosser Hartmann'scher Stöpselrheostat mit einem Gesammtwiderstand von 11 000 Ohm. Die beiden anderen Zweige wurden gebildet durch Wider-

standsrollen von (respective) 10, 100, 1000 und 0,1, 1, 10, 100, 1000 Ohm, sodass ein beliebiges Verhältniss eingeführt werden konnte. Das Galvanometer war ein Wiedemann'sches mit 6038 Ohm Widerstand, es war stark astasirt. Zwei Leclanché-Elemente lieferten den Strom. Bei dieser Anordnung war es möglich, Widerstände von der Ordnung 10^7 noch bis auf 10 Proc. genau zu messen. Bei Präparaten, welche beleuchtet einen grossen Ausschlag am Galvanometer gaben, also einen verhältnissmässig geringen Widerstand und grosse electromotorische Erregbarkeit hatten, wurde, wenn sie beleuchtet waren, der Widerstand dadurch gemessen, dass in den Galvanometerstromkreis noch ein bekannter grösserer Widerstand eingeschaltet wurde; aus der Abnahme des Ausschlages wurde der Widerstand berechnet. Es konnte ferner der Strom zweier Leclanché-Elemente direct durch das Präparat in beliebiger Richtung hindurchgeschickt werden, um dasselbe in Bezug auf seine Polarisationsfähigkeit zu untersuchen. Ebenso konnte der Wechselstrom eines kleinen Inductors, der von vier Leclanché-Elementen erregt wurde, hindurchgeleitet werden. Schliesslich war noch die Einrichtung getroffen, dass das Präparat direct mit dem Galvanometer verbunden werden konnte, um die durch Beleuchtung auftretenden Ströme an demselben zu messen.

V. Beobachtungen.

a) Eigenschaften der Präparate.

Es wird am besten sein, mit der Besprechung der nach der endgültigen Methode hergestellten Präparate zu beginnen. Sie zeigten viel übereinstimmendere Eigenschaften, als alle früheren.

In allen diesen Präparaten ruft die Beleuchtung eine electromotorische Kraft hervor, immer in dem Sinne, dass die beleuchtete Seite negativ[1]) wird. Eine derart gerichtete

---

1) Negativ ist so zu verstehen, dass die beleuchtete Seite am Electrometer einen Ausschlag im gleichen Sinne hervorruft, wie der Zinkpol eines Daniellelementes.

Potentialdifferenz soll in Folgendem als die „normale“, die entgegengesetzte als die „anomale“ bezeichnet werden.

Im Dunkeln zeigten sämmtliche Präparate keine Spur von Potentialdifferenz, was sich leicht daraus erklären lässt, dass sie ganz symmetrisch in Bezug auf ihre Electroden hergestellt worden waren. Einige waren durch einen hindurchgesandten Strom gar nicht polarisirbar, andere sehr schwach, wieder andere in erheblicherem Maasse. Bei den letzteren konnte die Lichtwirkung untersucht werden, wenn im Dunkeln ein Polarisationsausschlag vorhanden war. Hierbei zeigten dieselben folgende Eigenschaft: Wenn die Polarisation so gerichtet ist, dass durch Beleuchtung eine Zunahme des schon vorhandenen Ausschlages stattfinden würde, so tritt diese nur bis zu einer gewissen Grösse der Polarisation auf und wird desto kleiner, je näher an diese Grenze die Polarisation rückt. Ueber diese Grenze hinaus tritt keine Zunahme des Ausschlages mehr ein, sondern eine Abnahme, und diese Abnahme ist desto grösser, je grösser die Polarisation vorher war. Diese Grenze ist an den verschiedenen Präparaten verschieden weit hinausgerückt.

Bei den nach der endgültigen Methode hergestellten Präparaten war nicht nur die durch Beleuchtung erzeugte Potentialdifferenz grösser als bei den früheren, sondern ihr Widerstand war durchschnittlich geringer und nahm mehr ab durch Beleuchtung. Daher gaben sie beleuchtet in der Regel einen ziemlich grossen Ausschlag am Galvanometer. (Die früheren Präparate konnten nur am Electrometer gemessen werden.) Das Galvanometer wurde auf absolutes Maass calibrirt; es gab für 2.10^{-7} Ampère 45 Scalentheile Ausschlag. War der Ausschlag am Galvanometer zu gross, so wurde ein Nebenschluss eingeschaltet und der Ausschlag auf die frühere Empfindlichkeit umgerechnet. Der durch das Präparat hindurchgelassene Wechselstrom eines kleinen Inductors vergrösserte in der Regel den Widerstand und zugleich auch die Empfindlichkeit. Dies wurde hauptsächlich an den früheren, weniger empfindlichen Präparaten beobachtet, wenn dieselben mit der Zeit unempfindlicher geworden waren.

In folgenden zwei Tabellen sind die an den empfind-

licheren Präparaten gemachten Beobachtungen zusammengestellt. Die Messungen am Electrometer sind auf 0,001 Volt reducirt, die am Galvanometer in Scalentheilen angegeben. Die Widerstände bedeuten Ohm. Wo nicht anders angegeben, geschah die Beleuchtung mit Sonnenlicht. I und II bedeuten die beiden Seiten des Präparates.

Tabelle I.

Nr.	Datum	Polar.	Electrom.		Galvanom.		Widerstand	
			bel. I	bel. II	bel. I	bel. II	dunkel	beleuchtet
108	6. Juli	0	52 100	64 82	236	218	240 000	—
	8. „	—	—	—	221	270	—	—
	9. „	—	—	—	122 122[1])	179 213[2])	—	—
	11. „	—	100	100	—	—	—	—
	13. „	schwach	82	82	—	—	20 000	—
	14. „	stark[3])	76	82	120	216	15 000	—
	15. „	—	84	—	230	—	—	—
	23. „	—	—	—	98[4])	185[4])	—	—
	30. „	—	—	—	74	93	—	—
	4. Aug.	—	58	56	—	—	—	—
110	6. Juli	—	37	24	38	18	900 000	I 300 000
	8. „	—	50	50	—	—	—	—
	14. „	0	37	30	18	6	1,4 Mill.	II 0,5 Mill.
	17. „	0	58	52	66	63	—	—
	30. „	—	—	—	12	10	—	—
	4. Aug.	—	26	27	—	—	—	—
113[5])	8. Juli	—	9	3	—	—	—	—
	12. „	—	16	15	—	—	100 Mill.	—
	17. „	sehr schwach	21	21	—	—	—	—
	4. Aug.	—	1,6	6	—	—	—	—
115	9. Juli	—	26	88	79	314	—	—
	12. „	stark kurz	30	68	56	119	45 000	—
	13. „	—	24[4])	69[4])	—	—	—	—
	17. „	schwach	25[4])	52[4])	57[4])	112[4])	—	—
	4. Aug.		2,3	22	—	—	—	—
116	14. Juli	schwach	19	6	75	34	40 000	I 20 000
	17. „	—	30	6	115	24	—	—
	30. „	—	—	—	10	4	—	—
	4. Aug.	—	14	7	—	—	—	—
118	15. Juli	—	1,6	1,6	70	70	530	486
	17. „	—	4	3	147	105	—	—
	30. „	—	0,4	—	15	8	—	—
	4. Aug.	—	2,3	3	—	—	—	—
119	15. Juli	stark[3])	5	7	50	48	20 000	II 12 000
	17. „	schwach	5	25	110	217	10 000	II 6 000
	30. „	—	—	—	12	4	—	—
	4. Aug.	—	0,4	0[6])	—	—	—	—

Nr.	Datum	Polar.	Electrom.		Galvan.		Widerstand	
			bel. I	bel. II	bel. I	bel. II	dunkel	beleuchtet
120	20. Juli	—	—	—	1900	850	—	—
	21. „	schwach	120	82	—	—	40 000	I 16 000
	23. „	—	—	—	307 [7]	292 [7]	—	—
	30. „	—	—	23	87	47	—	—
	4. Aug.	—	35	31	—	—	—	—
121	20. Juli	—	—	—	87 [7]	218 [7]	—	—
	21. „	stark [3] kurz	15	21	—	—	I 80 000 II 80 000	I 10 000 [8] II 12 000
	23. „	—	—	—	137 [4][7]	195 [4][7]	—	—
	30. „	–	5	8	13	31	—	—
	4. Aug.	—	8	14	—	—	—	—
122	20. Juli	—	—	—	4000	3000	—	—
	21. „	sehr schwach	79	74	—	—	I 27 000 II 27 000	I 7 000 [8] II 7 000
	22. „	—	—	—	1700 [9]	1700 [9]	—	—
	29. „	sehr schwach	35 48	37 41	320 630	325 490	41 000	I 20 000
	2. Aug.	—	—	—	55 [10]	58 [10]	—	—
	3. „	—	13 [10]	11 [10]	94 [10]	78 [10]	59 000	I 34 000 [10] II 29 000 [10] [8]
123	20. Juli	—	—	—	189	279	—	—
	21. „	stark kurz	30	19	—	—	I 500 000 II 600 000	I 140 000 II 150 000
	23. „	—	—	—	168 [9]	216 [9]	—	—
	29. „	stark [3]	15	26	41	76	70 000	I 50 000
	30. „	—	16	27	42 [7]	96 [7]	—	—
	4. Aug.	—	17	29	—	—	—	—
124	20. Juli	—	—	—	204	188	—	—
	21. „	schwach	5 120 [11]	4 88 [11]	—	—	I 40 000 II 40 000	I 12 000 II 12 000
	23. „	—	—	—	550 [12]	410 [12]	—	—
	28. „	stark kurz [3]	—	12	112	94	I 50 000 II 30 000	I 40 000 II 30 000
	30. „	—	—	—	66	54	—	—
	4. Aug.	—	41	34	—	—	—	—
125	20. Juli	—	—	—	1380	860	—	—
	21. „	schwach kurz	12	7	—	—	I 910 II 910	I 890 II 890
	23. „	—	—	—	700	580	—	—
	29. „	sehr schwach	2,3 0 [13]	2,3 0 [13]	—	—	910 $>$100 Mill. [13]	—
	30. „	—	0,4	—	0	—	—	—
	4. Aug.	—	0	—	—	—	∞	—
129	27. Juli	—	80 [4]	18 [4]	7 [4]	5 [4]	—	—
	28. „	schwach [3]	30	—	—	—	—	—
	29. „	—	16	27	2	3	10 Mill. [14]	7 Mill.
	4. Aug.	—	58	7	—	—	—	—

(Fortsetzung der Tabelle I.)

Nr.	Datum	Polar.	Electrom.		Galvanom.		Widerstand	
			bel. I	bel. II	bel. I	bel. II	dunkel	beleuchtet
130	27. Juli	—	100	97	2000	900	—	—
	28. „	0	105	95	—	—	I 130 000 II 130 000	I 17 000 II 15 000
	29. „	—	79	80	560	685	I 130 000	I 24 000
	30. „	—	52	64	—	—	—	—
	3. Aug.	—	60	51	167	130	I 184 000	I 94 000 II 67 000
131	27. Juli	—	2,3	2,3	66	88	—	—
	28. „	—	0,8	0,8	—	—	—	—
	28. „	—	25 [13])	32 [13])	156 [13])	174 [13])	I 29 000 [13])	—
	28. „	—	52	50	—	—	II 29 000	II 13 000
	30. „	—	16	14	96	126	—	—

Anmerkungen zur Tabelle I.

1) Nach 49 Minuten Beleuchtung.

2) Nach 7 Minuten Beleuchtung.

3) Das Präparat wurde auch beleuchtet, wenn im Dunkeln ein Polarisationsausschlag vorhanden war. Das Nähere siehe Tabelle II.

4) Mit electrischem Licht beleuchtet.

5) Dieses Präparat wurde etwas anders hergestellt. Es wurde zuerst aus dem noch heissen Paraffinbad herausgenommen, rasch abgekühlt, und, als es so ganz unempfindlich wurde, wieder hineingethan und darin erkalten lassen.

6) Inductionsstrom hatte keine Wirkung.

7) Der Ausschlag nimmt bei längerer Beleuchtung etwas ab.

8) Beim Verdunkeln tritt erst in einigen Minuten der frühere Widerstand wieder ein.

9) Der Ausschlag blieb 6 Minuten, während welcher das Präparat beleuchtet wurde, ganz constant.

10) Mit diffusem Tageslicht beleuchtet.

11) Nach kurzer Polarisation.

12) Längere Zeit vollständig ungeschwächt.

13) Nach Hindurchlassen eines Inductionsstromes.

14) An einem der Platinspiegel ist ein Sprung.

In folgender Tabelle sind die Beobachtungen über die Lichtwirkung auf die polarisirten Präparate zusammengestellt. Die Zeichen der Potentialdifferenzen sind auf Seite I bezogen, die Potentialdifferenzen selbst sind in 0,001 Volt angegeben.

Tabelle II.

Nr.	Pot.-Diff. im Dunkeln	Beleuchtet		
		Seite	Aenderung d. Pot.-Diff.	
108	+ 12	I	Abnahme	49
	−450	„	„	klein
	−300	„	Zunahme	klein
	−210	„	„	16
	− 88	„	„	37
	+270	II	Abnahme	26
	+135	„	Zunahme	12
	+ 34	„	„	34
	+ 16	„	„	58
119	+stark	II	Abnahme	12
	+ 70	„	Zunahme	5
	− 52	„	Abnahme	7
	−stark	I	„	7
	− 2,3	„	Zunahme	11
121	+120	II	Abnahme	16
	+ 43	„	„	7
	+ 7	„	Zunahme	7
	+ 2	„	„	7
123	+300	II	Abnahme	43
	+120	„	„	16
	+ 30	„	Zunahme	21
	− 76	„	Abnahme	76
	− 4	„	„	43
124	+ 2	I	Abnahme	48
	−375	„	„	34
	− 16	„	Zunahme	21
	+stark	II	Abnahme	16
	+ 16	„	Zunahme	12
	+ 2	„	„	27
	−stark	„	Abnahme	30
129	+ 7	I	Abnahme	26
	− 76	„	„	16
	− 43	„	Zunahme	klein

Die grösste beobachtete electromotorische Kraft war bei Nr. 120 und 124. Sie betrug 0,12 Volt in Sonnenlicht. Der grösste Widerstand ist der von Nr. 110, 900000 und später 1,4 Mill. Ohm; abgesehen von 129, welches einen Sprung an dem einen Platinspiegel hatte, und 113, welches auf etwas andere Weise hergestellt worden war. Der Widerstand wurde durch Beleuchtung bis zu neunmal kleiner, eine von keinem meiner früheren Präparate erreichte Empfindlichkeit. Ferner zeichnen sich mehrere und gerade die empfindlichsten Präparate dadurch aus, dass die durch ihre Beleuchtung hervor-

gebrachten Ausschläge nicht nur im Electrometer, sondern auch im Galvanometer längere Zeit constant bleiben. Nr. 108 z. B. wurde am Tage nach seiner Herstellung stundenlang beleuchtet. Am Vormittag blieb der Ausschlag von 222 Scalentheilen im Galvanometer $1^h\ 30^m$ unverändert, kleinere auftretende Störungen erwiesen sich immer als Aenderungen des Nullpunktes. Am Nachmittag desselben Tages blieb dasselbe Präparat 2^h beleuchtet, und der Ausschlag sank nur gegen das Ende dieser Zeit äusserst langsam infolge der allmählichen Abnahme der Beleuchtung. Ebenso wurden Nr. 122 und 130 längere Zeit mit diffussem Tageslicht beleuchtet und zeigten am Galvanometer ganz constante Ausschläge, an welchen die kleinste Aenderung in der Intensität der Beleuchtung sich kundgab.

Eine weitere Eigenschaft dieser Präparate ist, dass das Licht momentan eine electromotorische Kraft hervorbringt, welche bei Verdunkelung momentan ohne jede Nachwirkung wieder verschwindet. Beim Verdunkeln ging sowohl das Electrometer als auch das Galvanometer augenblicklich vollständig auf Null zurück. Nur blieb meistens eine Nachwirkung bei der Aenderung des Widerstandes; gleich nach dem Verdunkeln war der Widerstand kleiner als vor dem Beleuchten. In höchstens 1—2 Minuten erreichte er wieder die frühere Grösse.

Zur Untersuchung, ob nicht irgend ein Zusammenhang existirt zwischen dem Widerstande der Präparate und der Abnahme desselben durch Beleuchtung möge folgende kleine Tabelle dienen. Columne 1 enthält die Widerstände der Präparate im Dunkeln, Columne 2 die Zahl, durch welche der Widerstand im Dunkeln dividirt werden muss, um den Widerstand bei der Beleuchtung zu bekommen. (Siehe Tabelle III p. 257).

Wir sehen trotz mancher Unregelmässigkeiten ein deutliches Maximum der Empfindlichkeit (in Bezug auf den Widerstand) für mittlere Widerstände zwischen 80 000 und 130 000. Die geringste Empfindlichkeit ist sowohl für sehr kleine, als auch für sehr grosse Widerstände vorhanden.

Tabelle III.

Nr.	1	2	Nr.	2	2
118	530	1,1		130 000	7,7
125	910	1,1		130 000	9,0
119	10000	1,7	130	130 000	5,4
	20000	1,7		184 000	2,0
122	27000	4,0		184 000	2,7
131	29000	2,2	123	500 000	3,6
124	40000	3,7		600 000	4,0
116	40000	2,0	110	1,4 Mill.	3,0
120	40000	2,5	129	10 „	1,4
121	80000	6,7			
	80000	8,0			

Vergleicht man in Tabelle I ebenso die electromotorische Erregbarkeit mit der Widerstandsempfindlichkeit, so lässt sich kein Zusammenhang bemerken, übereinstimmend mit der Angabe von Fritts.

Einige Tage vor Schluss der Beobachtungen wurden die zwei empfindlichsten Präparate Nr. 122 und 130 in kleine, flache Kästchen eingesetzt, welche ein gleichzeitiges Beleuchten des Präparates von beiden Seiten gestatteten. Wie zu erwarten war, verkleinerte die Beleuchtung der einen Seite den durch Beleuchtung der anderen Seite entstandenen Ausschlag. Es liess sich z. B. sehr leicht der durch diffuses Tageslicht (abends) erzeugte Ausschlag durch Beleuchtung der anderen Seite mit einer Gaslampe aus grösserer oder kleinerer Entfernung genau compensiren, sodass das Galvanometer auf Null zeigte. Die geringste Aenderung an der einen oder anderen Beleuchtung liess sich sogleich am Galvanometer erkennen. —

Liest man die Beschreibung der Fritts'schen[1]) Selenelemente, so sieht man, dass sie eine grosse Aehnlichkeit mit den meinigen besitzen. Sie geben bei der Beleuchtung einen Strom, welcher von der hinteren Messingplatte durch den Leiter zur vorderen Goldelectrode geht, mit anderen Worten, die beleuchtete Seite ist negativ, wie bei meinen Präparaten. Der Strom erscheint und verschwindet auch momentan. Leider gibt Fritts gar nichts an über die Grösse der electromotorischen Kraft und des

1) Fritts, Sill. Amer. J. (3) **26.** p. 465. 1883.

Widerstandes seiner Selenelemente, sodass sich in dieser Richtung kein directer Vergleich mit den meinigen anstellen lässt.

Der stärkste Strom, den ich mit meinen Selenelementen bekommen habe, war bei Nr. 122 am nächsten Tag nach seiner Herstellung und betrug $16 . 10^{-6}$ Amp. In den darauffolgenden Tagen aber sank diese Empfindlichkeit bedeutend, und gleichzeitig wuchs der Widerstand. Diese Aenderung findet bei allen Präparaten statt. Sie werden erst nach einiger Zeit constanter, und dann ist bei den meisten Präparaten der durch Sonnenlicht erzeugte Strom, mit dem Galvanometer von 6038 Ohm verbunden, $4—8 . 10^{-7}$ Amp.

Seit der Herstellung des ersten Präparates nach der endgültigen Methode und dem Schluss der Beobachtungen vergingen nur vier Wochen. Während der ersten Tage nach der Herstellung sank die Erregbarkeit ziemlich schnell und erreichte bald einen nur wenig abnehmenden Werth. Wie sich diese Präparate ferner halten werden, und hauptsächlich bei andauernder Benutzung, soll noch untersucht werden. Ich muss hier nur noch bemerken, dass die Präparate Nr. 122 und 130 von Hrn. Professor Kundt drei Wochen nach Schluss der Beobachtungen in Berlin untersucht wurden und bei diffuser Abendbeleuchtung erhebliche Ausschläge am Galvanometer hervorgebracht haben. Mitte October, also drei Monate nach ihrer Herstellung, wurden Nr. 122, 130, 131 noch einmal untersucht und gaben mit diffusem Tageslicht die zwei ersten ungefähr 40, Nr. 131 sogar 80 Scalentheile am Galvanometer.

b) Abhängigkeit von der Lichtintensität.

Erst nachdem die Methode der Herstellung dieser empfindlichen Präparate gefunden worden war, konnte daran gedacht werden, die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der angewandten Lichtintensität zu untersuchen. Dazu wurden selbstverständlich die empfindlichsten Präparate benutzt. Es wurden allerdings aus Mangel an Zeit sehr wenige derartige Versuche ausgeführt.

Zuerst wurde die Lichtintensität dadurch geändert, dass

ein Argandbrenner oder die electrische Lampe in verschiedenen Entfernungen vom Präparat aufgestellt wurde, natürlich ohne dazwischen gestellte Linse. Es wurden dabei die Aenderungen der Ausschläge sowohl am Electrometer, als auch am Galvanometer beobachtet. In folgender Tabelle bedeuten die Zahlen in der letzten, mit „Potenz" bezeichneten Spalte diejenige Potenz der Lichtintensität, welcher die Wirkung proportional ist. Die erste Zahl ist die Potenz für das Intervall der grösseren Lichtintensität, die zweite für das Intervall der kleineren Intensität.

Tabelle IV.

Nr. 108.

Gaslicht ohne Alaunlösung bel. I.

Cap.-Electr.	Entf.	Ausschl.	Potenz
I	30 cm	7	0,90
	60	2	0,85
	90	1	
Galvanom. II	30 cm	4,5	0,79
	60	1,5	0,77
	90	0,8	

Electrisches Licht ohne Alaun bel. I.

Electrom.	Entf.	Ausschl.	Potenz
III	70 cm	42	0,35
	140	25,7	0,94
	210	12	
Galvanom. IV	70 cm	35	0,66
	140	14	0,74
	210	7,7	

Nr. 115.

Gaslicht ohne Alaun bel. II.

Galvanom.	Entf.	Ausschl.	Potenz
V	50 cm	10,5	1,00
	100	2,6	0,95
	150	1,2	

Electrisches Licht ohne Alaun bel. II.

Electrom.	Entf.	Ausschl.	Potenz
VI	70 cm	13	0,17
	140	10,3	0,73
	210	5,7	
Galvanom. VII	70 cm	10	0,47
	140	5,2	0,49
	210	3,5	

Nr. 120.

Gaslicht ohne Alaun. Galvanometer.

	Entf.	Ausschl.	Potenz
bel. I VIII	20 cm	187	0,75
	40	68	0,72
	60	38	
bel. I IX	40 cm	40,8	0,77
	80	14,0	0,80
	120	7,3	
bel. I X	40 cm	89,0	0,85
	80	27,3	1,10
	120	11,2	

Gaslicht mit Alaun. Galvanometer.

	Entf.	Ausschl.	Potenz
bel II. XI	40 cm	9,2	1,01
	80	2,3	1,03
	120	1,0	
bel. I XII	40 cm	33	0,94
	80	9	1,00
	120	4	
bel. I XIII	40 cm	47,5	0,91
	80	13,5	1,11
	120	5,5	

Nr. 122. Gaslicht ohne Alaun. Galvanometer.

Erste Ausschläge beob.		Entfernung	Ausschlag	Potenz
bel. I	XIV	20	46,5	0,95
		40	12,5	1,01
		60	5,5	
bel. II	XV	20	28,3	0,99
		40	7,2	1,08
		60	3,0	

Ausserdem wurde die Lichtintensität noch auf eine andere Weise geändert. Ein vom Heliostat kommendes Strahlenbündel wurde durch 2 Nicols, welche dicht vor dem Selenelement standen, hindurchgeschickt; das eine Nicol wurde gedreht und die Ausschläge für die Einstellungen 90°, 60° und 0° beobachtet. Diese entsprechen respective den Intensitäten 0, 1 und 4; vor den Nicols stand das Alaungefäss.

In folgender Tabelle sind die Ausschläge für die Einstellungen 60° und 0° und entsprechend 120° und 180° zusammengestellt, nach Abzug der bei Einstellung 90° (Intensität 0) entstandenen Ausschläge.

Tabelle V.

Nr. 130	Einstell. d. Nicol	Ausschl.	Potenz	Ausschl.	Potenz	Ausschl.	Potenz
Galvanometer	60° 0°	39,5 87,5	0,57	27,0 63,5	0,62	38,3 84,0	0,57
	120° 180°	45,0 85,0	0,46	30,2 59,6	0,49	— —	—
Electrometer	60° 0°	6,0 14,0	0,61	6,0 13,0	0,56	6,0 15,0	0,66
	120° 180°	11,0 25,0	0,59	10,5 25,0	0,63	8,0 21,0	0,70

Betrachten wir zunächst die mit Beleuchtung aus verschiedenen Entfernungen gemachten Beobachtungen, so sehen wir, dass die Versuche V, XI, XII, XIII, XIV, XV für die Potenz Werthe liefern, welche sehr nahe der Einheit liegen. Also änderte sich bei diesen Versuchen die Wirkung proportional der Intensität der Beleuchtung. Sehen wir jetzt nach, wodurch sich diese Versuche von den anderen unterscheiden, so bemerken wir, dass sie alle mit Gaslicht ausge-

führt wurden, und bei ihnen die Erhöhung der Temperatur mehr ausgeschlossen, und auch die angewandte Lichtintensität kleiner war als bei den anderen Messungen. Denn XI, XII, XIII wurden mit Benutzung der Alaunlösung gemacht, bei XIV und XV wurden nur die ersten Ausschläge beobachtet, und bei V war die kleinste Entfernung grösser als sonst. Nach diesen kommen mit etwas kleinerer Potenz die Versuche mit Gaslicht ohne Alaunlösung I, II, VIII, IX, X, und zuletzt die mit dem electrischen Licht gemachten Versuche mit bedeutend kleinerer Potenz (ungefähr 0,5, d. h. der Quadratwurzel, einmal sogar 0,17, beinahe der sechsten Wurzel aus der Lichtstärke proportional). Wir müssen also diese langsamere Zunahme bei den zuletzt erwähnten Versuchen sowohl der stärkeren Beleuchtung, als auch der Wärmewirkung zuschreiben.

Das erstere bestätigt die theoretischen Betrachtungen von Hesehus[1]), nach welchen für stärkere Beleuchtung die Zunahme der Leitungsfähigkeit kleiner ist als für schwächere Beleuchtung. Dass aber die Wärmewirkung der Lichtwirkung entgegengesetzt ist, geht ganz deutlich hervor aus der Beobachtung am Präparat Nr. 120. Die Hälfte der Messungen wurde unter sonst gleichen Bedingungen ohne Alaunlösung, die andere Hälfte mit derselben gemacht, und deutlich zeigt sich die langsamere Zunahme bei der ersten Hälfte, wo die Wärmestrahlen nicht absorbirt wurden.

Von den angeführten Beobachtungen wurden die meisten am Galvanometer, einige am Electrometer gemacht.

Vergleichen wir nun die bei Benutzung von electrischem Licht ohne Alaunlösung gemachten electrometrischen Messungen III und VI mit den entsprechenden galvanometrischen IV und VII, so sehen wir, dass bei den ersteren die Potenzen für stärkere Beleuchtung bedeutend kleiner sind, als diejenigen für schwächere Beleuchtung. Bei den galvanometrischen Messungen dagegen zeigen die Potenzen einen viel geringeren Unterschied und fallen ihrer Grösse nach

1) Hesehus, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **15.** p. 201. 1884; Carl's Rep. **20.** p. 630. 1884.

zwischen jene zwei. Die am Galvanometer gemessenen Ausschläge unterscheiden sich von denen am Electrometer gemessenen dadurch, dass sie nicht nur durch die electromotorische Kraft, sondern auch zugleich durch den Widerstand des Präparates bedingt werden, und so können wir folgendes schliessen:

Für starke Beleuchtung (Wärme nicht ausgeschlossen) ist die infolge der wachsenden Lichtintensität entstehende Zunahme der electromotorischen Kraft kleiner als die der Leitungsfähigkeit, für schwächere Beleuchtung grösser; also nimmt mit wachsender Lichtintensität die Zunahme der electromotorischen Kraft viel schneller ab, als diejenige der Leitungsfähigkeit.

Die in Tabelle V zusammengestellten Versuche mit gekreuzten Nicols zeigen für die Potenz Werthe, welche nicht sehr von 0,5 verschieden sind; d. h. die Wirkung ist annähernd der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional.

c. Wirkung der verschieden brechbaren Lichtstrahlen.

Zur Untersuchung der Wirkung der verschieden brechbaren Lichtstrahlen wurde anfangs das Sonnenlicht durch farbige Gläser hindurchgelassen. Es zeigte sich aber bei spectraler Untersuchung der Gläser, dass jedes von ihnen mehrere Lichtsorten hindurchliess, sodass gar kein Vergleich zwischen den Wirkungen möglich war. Sonnenlicht, welches durch eine Lösung von schwefelsaurem Chinin gegangen war, also beinahe keine ultravioletten Strahlen mehr enthielt, übte fast die gleiche Wirkung aus, wie gewöhnliches Sonnenlicht. Das Electrometer gab z. B. ohne Chininlösung bei zwei Präparaten 70 und 12 Scalentheile, und mit Chininlösung resp. 67 und 8,5. Daraus ist zu schliessen, dass die ultravioletten Strahlen, wenn überhaupt, so doch nur eine äusserst geringe Wirkung auf die Selenelemente ausüben.

Nun wurden einige Versuche an zwei Präparaten mit den verschiedenen Theilen des Spectrums des electrischen Bogenlichtes gemacht. Dabei wurde dasselbe theils mit einem Prisma, theils mit einem Diffractionsgitter hergestellt. Zu

diesen Messungen wurde auf den Präparatkasten vor die Oeffnung ein Cartonschirm mit einem 1 cm breiten Schlitz aufgeklebt. Auf diesen Schirm wurde ein möglichst lichtstarkes und reines Spectrum von ca. 15 cm Länge entworfen. Der Kasten konnte dem Spectrum entlang verschoben werden, sodass durch den Schlitz ein immer gleich breiter Streifen von einem beliebigen Theile des Spectrums auf das Präparat fiel. Da der Schirm am Kasten befestigt war, so fiel das Licht immer auf dieselbe Stelle des Präparates. In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle VI.

	Prisma Nr. 120		Prisma Nr. 122	Nr. 120. Gitter				
	Elect.	Galv.	Galv.	Electrometer			Galvanom.	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ultraroth	0,5	2,9	—	1,5	—	—	—	—
Ultraroth-Roth	1	8,5	1,7	—	—	—	3,2	—
Roth	5	27	16,2	2	4,5	—	5,6	4,0
Roth-Orange	9	38,2	—	3,2	6,5	3,5	11,8	7,1
Orange	13	38	—	—	7	—	—	—
Orange-Gelb	14	46	34,7	—	—	—	13,9	8,5
Gelb-Grün	11,5	37	30,5	4	6	4,5	15,6	12
Grün	—	—	20,7	4	—	—	16	7,2
Grün-Blau	11	35,2	9,7	3,5	6	4	15,8	6,4
Blau	8	29	4,2	—	—	—	—	—
Dunkelblau	7	26,9	—	—	—	—	—	6,3
Dunkelblau-Violett .	6	19,1	—	—	4	—	—	—
Violett	3,5	14,1	2,1	—	4	—	—	4,4
Violett-Ultraviolett .	1,5	8,0	1,3	—	—	—	—	—
Ultraviolett	1	3,8	0,5	—	—	—	—	—
Ultraviol. noch weiter	1	2,0	—	—	—	—	—	—

Wir sehen, dass das Maximum der Wirkung beim Prismenspectrum auf orangegelb, beim normalen auf gelbgrün bis grün fällt. Nach den Messungen von Langley[1]) fällt das Maximum der Energie im Prismenspectrum ins Ultrarothe, im normalen Spectrum auf das Gelbe in die Nähe der Linie *D*. Es ist also keine Abhängigkeit vorhanden zwischen der Energievertheilung im Spectrum und der Wirkung auf die Selenpräparate. Vielmehr ist die Wirkung offenbar abhängig von der Wellenlänge des benutzten Lichtes.

1) Langley, Ann. d. chim. et d. phys. (5) **25**. p. 211. 1883.

Für Electrometer- und Galvanometermessungen sind die Maxima wenigstens bei Anwendung des Prismenspectrums dieselben, und die in gleichem Maassstabe gezeichneten Curven sind beinahe identisch. Daraus kann man schliessen, dass die verschiedenen Theile des Spectrums im gleichen Verhältniss auf die Entstehung der electromorischen Kraft und auf die Abnahme des Widerstandes wirken.

d. Beobachtungen an den früheren, im Sandbade krystallinisch gemachten Präparaten.

Sehr viele Beobachtungen wurden mit denjenigen Präparaten ausgeführt, welche hergestellt wurden, ehe die endgültige Methode gefunden war. Es wurden 44 solche Präparate untersucht. Sie bestanden aus einem entweder auf Messingblech oder Glas geschmolzenen und im Sandbade krystallinisch gemachten Selenscheibchen, welches mit einer Klemme zwischen zwei Platingläsern gehalten wurde. Bei einigen bestand nur die eine Electrode aus Platinglas, die andere bildete das Messingblech, auf dem das Selen geschmolzen worden war. Sie konnten daher nur von einer Seite beleuchtet werden. — Solche Präparate mit einer Messing- und einer Platinelectrode zeigten gewöhnlich nach ihrer Herstellung eine Potentialdifferenz Pt. pos. Die anderen, welche zwei Platinelectroden hatten, zeigten gewöhnlich gar keine oder eine nur sehr schwache Potentialdifferenz im Dunkeln. Diese Präparate hatten meistens einen sehr grossen Widerstand infolge des mangelhaften Contactes zwischen Selen und Pt-Spiegel. Gewöhnlich war er zwischen 1 Mill. und 30 Mill. Ohm. Infolge davon war es unmöglich, das Galvanometer zu benutzen.

Die Mehrzahl dieser Präparate zeigte eine gleichartige Erregbarkeit, wie die zuerst beschriebenen, nur durchschnittlich in geringerem Maasse. Die beleuchtete Seite wurde in der Regel negativ. Die meisten waren polarisirbar, und viele von ihnen zeigten, wenn sie im polarisirten Zustande beleuchtet wurden, dieselben Erscheinungen, wie die schon besprochenen, nämlich bei genügend grossem Polarisationsausschlag bewirkte das Licht, auf welche Seite es auch fiel, immer

eine Abnahme des Ausschlages. Diese Grenze der Polarisation war viel weniger weit hinausgerückt, als bei den empfindlicheren Präparaten.

Vier Präparate, deren Selenscheibchen auf Messing geschmolzen worden waren, zeigten folgende Eigenthümlichkeit. Die Richtung der Beleuchtung ändert die Richtung des Stromes nicht. Also wird die eine Seite bei der Beleuchtung negativ, wie sie sein soll, die andere aber, wenn sie beleuchtet wird, positiv. Immer ist aber die Potentialdifferenz grösser, wenn die normale Seite dem Lichte ausgesetzt ist, d. h. diejenige Seite, welche negativ wird. Als Beispiel mögen folgende Zahlen dienen. Sie bedeuten 0,001 Volt.

Beleuchtet	Seite I.	Beleuchtet	Seite II.
I pos.	0,8	I pos.	5
"	0,4	"	4
"	1,6	"	23
"	5,0	"	34

bei einem anderen Präparat:

Beleuchtet	Seite I.	Beleuchtet	Seite II.
I neg.	22	I neg.	4.

In einem Präparat wurde zum Selen ca. 5 Proc. Schwefel hinzugesetzt; es zeigte ganz normale Empfindlichkeit; ein Zeichen, dass innerhalb dieser Grenzen solche Beimengungen ohne Einfluss sind.

Mit der Zeit nehmen der Widerstand und zugleich die Empfindlichkeit bei vielen Präparaten stark ab. Der Wechselstrom eines kleinen Inductors vergrösserte in der Regel beide. Viele Präparate, welche mit der Zeit ihre ganze Empfindlichkeit verloren hatten, und solche, welche nach ihrer Herstellung gar keine zeigten, gelang es, mittelst des Inductionsstromes auf längere oder kürzere Zeit empfindlich zu machen. Zwei Präparate, welche ganz variable Eigenschaften gezeigt hatten, bald normal und bald anomal gewesen waren und dann jede Empfindlichkeit verloren hatten, wurden durch den Inductionsstrom auf längere Zeit ganz normal empfindlich gemacht. Als Beispiel mögen folgende an Präparat Nr. 75 gemachten Beobachtungen angeführt werden. Das Präparat zeigte während der fünf ersten Tage eine

normale Erregbarkeit bis zu 0,06 Volt. Dann wurde dieselbe sehr variabel, sodass gar keine Gesetzmässigkeit aufgefunden werden konnte. Nicht nur die Grösse, sondern auch der Sinn der durch Beleuchtung entstandenen Ausschläge änderte sich während der kurzen Dauer einer Versuchsreihe. Der Widerstand war dabei im Dunkeln 390000 Ohm. Aber schon nach acht Tagen verursachte die Beleuchtung gar keine Potentialdifferenz mehr, das Präparat war unempfindlich geworden. Der hindurchgelassene Inductionsstrom machte es wieder empfindlich, und zwar normal bis 0,088 Volt. Der Widerstand wurde ca. 5 Mill. Ohm. Nach 14 Tagen abermalige Unempfindlichkeit und Wiederherstellung durch den Inductionsstrom normal bis 0,048 Volt. Widerstand vor dem Inductionsstrom 4600 Ohm, nachher 4 Mill. und nach längerem Hindurchschicken desselben 8 Mill. Nach fünf Wochen wieder untersucht, wieder unempfindlich. Wiederherstellung durch den Inductionsstrom bis 0,034 Volt.

VI. Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

1) Das Licht ruft in den von mir hergestellten Selenpräparaten eine electromotorische Kraft hervor, wobei die beleuchtete Seite den negativen Pol des Elementes bildet. Im Dunkeln verschwindet diese electromotorische Kraft vollständig.

2) Bei einigen Präparaten ist, welche Seite auch beleuchtet wird, immer dieselbe Seite negativ und die andere positiv; dabei ist immer die Potentialdifferenz grösser, wenn die Beleuchtung normal wirkt, d. h. wenn die negativ erregbare Seite beleuchtet wird.

3) Werden die beiden Pole des Selenpräparates durch einen metallischen Leiter verbunden, so fliesst durch denselben ein Strom vom dunkeln Pole zum beleuchteten stundenlang in unveränderlicher Stärke.

4) Durch gleichzeitige Beleuchtung der anderen Seite des Präparates kann die electromotorische Kraft geschwächt oder durch passende Regulirung ganz compensirt werden.

5) Die Lichtwirkung ist momentan; beim Verdunkeln verschwindet der Strom sogleich ohne Rückstand vollständig.

6) Viele Präparate sind polarisirbar. Dies ist aber durchaus nicht Bedingung für die Erregbarkeit derselben, denn viele von den am meisten erregbaren Präparaten sind gar nicht oder nur schwach polarisirbar.

7) Ist schon im Dunkeln eine durch Polarisation entstandene, genügend grosse electromotorische Kraft vorhanden, so bewirkt die Beleuchtung, auf welche Seite sie auch fällt, immer eine Verkleinerung derselben. Ist dagegen die vorhandene Polarisation geringer, so wirkt die Beleuchtung ganz normal, wie in 1) angegeben. Diese Grenze ist bei den verschiedenen Präparaten sehr verschieden.

8) Gewöhnlich nimmt mit der Zeit der Widerstand der Präparate ab und zugleich auch ihre electromotorische Erregbarkeit.

9) Wechselströme eines kleinen Inductors vergrössern gewöhnlich den Widerstand bedeutend und zugleich die Erregbarkeit. Mit der Zeit ganz unempfindlich gewordene Präparate können auf diese Weise auf längere oder kürzere Zeit wieder erregbar gemacht werden. Manchmal macht der Inductionsstrom die anomalen Präparate normal.

10) Für schwache Beleuchtung und zugleich bei möglichstem Ausschluss von Wärme wächst der Strom proportional der Lichtintensität, für stärkere Beleuchtung (Wärme nicht ausgeschlossen) bedeutend langsamer. Für letztere scheint die electromotorische Kraft langsamer zu wachsen als die Leitungsfähigkeit.

11) Im Brechungsspectrum üben die orangegelben Strahlen das Maximum der Wirkung aus, im Beugungsspectrum die gelbgrünen.

VII. Theoretischer Theil.

Zur Erklärung der Widerstandsänderung des Selens bei der Beleuchtung und Erwärmung machte zuerst Siemens[1]), gestützt auf seine eigenen Versuche, einige Hypothesen. Später stellten sowohl Hesehus, als auch Bidwell eine Theorie auf,

1) Siemens, Wied. Ann. 2. p. 542. 1877.

allerdings ganz verschiedene Wege einschlagend. Hesehus[1]) hielt sich näher an die Siemens'schen Annahmen. Er nimmt an, die Präparate bestehen aus mehreren allotropen Modificationen des Selens, von denen die eine vom Lichte dissociirt wird. Die so entstandene niederere[2]) Modification leitet besser als die frühere. Im Dunkeln geht diese niederere Modification in die höhere wieder zurück.

Bidwell[3]) behauptet, dass man es nie mit chemisch reinem Selen zu thun habe; das käufliche Selen enthält immer Spuren von Metallen. Diese sowohl, wie das Metall der Electroden, verbinden sich mit dem geschmolzenen Selen und bilden Selenide. Nach Bidwell wäre es nicht unmöglich, dass die Leitungsfähigkeit des krystallinischen Selens nur von den in demselben enthaltenen Unreinheiten herrühre, und dass vollständig reines Selen auch im krystallinischen Zustande ein Nichtleiter sei. Die Selenidtheilchen, welche beim amorphen Zustande des Selens von der isolirenden Masse umgeben waren, können, wenn dasselbe krystallisirt, zusammenhängende leitende Adern zwischen den einzelnen Krystallen bilden. Angestellte Versuche zeigten, dass schon ein geringer Zusatz von Graphitpulver krystallinisch erstarrenden Schwefel leitend macht, während Schellack trotz viel grösserer Mengen Graphitpulver ein vollständiger Isolator bleibt. Ferner zeigte möglichst reines Selen, welches beim Erwärmen mit keinem Metall in Berührung kam, auch im krystallinischen Zustande einen sehr grossen specifischen Widerstand. Die Widerstandsabnahme durch Beleuchtung muss dann dadurch erklärt werden, dass das Licht die Krystallisation befördert, und damit sich mehr zusammenhängende leitende Adern bilden.

In hohem Grade unterstützt wird diese Theorie durch

---

1) Hesehus, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **15.** p. 146. 1884; Carl's Rep. d. Phys. **20.** p. 564. 1884.

2) Entgegengesetzt der Bezeichnungsweise von Hesehus wird hier, wie gebräuchlich, die durch Dissociation entstandene Modification, deren Molecüle einfacher zusammengesetzt sind, die „niederere“ genannt.

3) Bidwell, Phil. Mag. (5) **20.** p. 178. 1885.

viele Versuche mit Schwefel, dem Silbersulfid beigemengt war. Als Electroden dienten Silberbleche. Solche Präparate zeigten ganz ähnliche Widerstandsänderungen wie die Selenpräparate. Ferner machte Bidwell eben solche Zellen mit verschiedenen Electroden, z. B. einer von Ag und die andere von Cu, und bekam Ströme im Dunkeln vom Ag zum Cu. Beim Beleuchten durch die durchsichtige Silberelectrode wurde der Ausschlag kleiner, um beim Verdunkeln die frühere Grösse wieder zu erreichen. Ob Präparate mit gleichen Electroden bei der Beleuchtung eine electromotorische Kraft geben, scheint nicht untersucht worden zu sein.

Ich muss aber bemerken, dass nach meinen Beobachtungen sich kein merklicher Unterschied zeigte, ob das Präparat auf Messing, auf Platin oder auf Glas geschmolzen wurde. Ferner änderten 5 Proc. Schwefel, die zu einem Präparate zugesetzt wurden, wie schon erwähnt, die Eigenschaften desselben nicht. Dies beweist, dass die Quantität der fremden Metalle innerhalb dieser Grenzen von ganz untergeordnetem Einflusse ist.

Der Umstand, dass der durch Beleuchtung entstehende Strom stundenlang ungeschwächt dauert, und ebenso das momentane Erscheinen und Verschwinden desselben ohne jede Nachwirkung, veranlasste Fritts, die Vermuthung auszusprechen, dass es sich dabei um eine directe Transformation der Lichtenergie in electrischen Strom handle. Ein Punkt in meinen Resultaten scheint mir dagegen zu sprechen, nämlich die auf einige Präparate anomale Wirkung des Lichtes (s. Zusammenfassung der Resultate Nr. 2). Bei einer directen Umsetzung von Lichtschwingungen in electrische Energie müsste ihre gegenseitige Richtung immer dieselbe sein.

Es wäre interessant, zu untersuchen, ob nicht eine messbare Zeit zur Wirkung des Lichtes nöthig ist.

Zur Erklärung meiner Resultate mache ich folgende Hypothesen:

1) Das Selen der Präparate besteht aus einem Gemisch mehrerer Selenmodificationen. Darunter sind folgende zwei:

A) „Lichtempfindliche“ Modification, welche vom Lichte auf irgend eine Weise in eine andere übergeführt wird.

B) „Electrolytische“ Theilchen, welche ebenso gut eine Lösung zweier Selenmodificationen sein können, welche durch den Strom getrennt werden, als auch einfach ein Selenid, das durch Verbindung des Selens mit den beigemengten Metallen entstanden ist.

2) Das Licht wirkt auf doppelte Weise:

a) es führt die „lichtempfindlichen“ Theilchen (A) in andere über, welche positiv[1]) sind gegen die ersteren;

b) es befördert die Wiedervereinigung der durch den Strom zersetzten „electrolytischen“ Theilchen (B).

Damit soll nun Folgendes erklärt werden:

1) Beleuchtung ruft eine electromotorische Kraft hervor in dem Sinne, dass die beleuchtete Seite den negativen Pol bildet. Bei einigen Präparaten ändert sich durch Umkehrung der Beleuchtung die Richtung der electromotorischen Kraft nicht; dabei ist aber die electromotorische Kraft immer grösser, wenn die beleuchtete Seite negativ, als wenn sie positiv wird.

Ein Präparat ist desto mehr durch das Licht erregbar, je mehr lichtempfindliche Theilchen vorhanden sind. Dass der Strom durch die Beleuchtung ungeschwächt fortdauert, erklärt sich dadurch, dass die durch die Ausgleichung der Potentialdifferenz zurückgebildeten lichtempfindlichen Selentheilchen sofort wieder durch das Licht in die positive Modification übergeführt werden. Für grössere Lichtintensitäten, wenn schon beinahe alle empfindlichen Theilchen in Verwendung kommen, muss die Zunahme der electromotorischen Kraft mit wachsender Intensität langsamer sein. Nun könnte es vorkommen, wenn ein Präparat sehr dünn ist, dass die Lichtstrahlen durch das Selen hindurch auch die hinteren Schichten beleuchten. Sind die empfindlichen Theilchen gleichmässig im Präparat vertheilt, so zeigt sich die beleuchtete Seite immer negativ, da sie ja stärker beleuchtet ist, als die hintere. Sind an der einen Seite des Präparates viel mehr lichtempfindliche Theilchen vorhanden, als an der anderen, so kann es vorkommen, dass, wenn die weniger empfindliche

1) Wie Zink gegen Kupfer im Daniell'schen Elemente.

Seite beleuchtet wird, an der hinteren empfindlicheren Seite mehr Theilchen in die niederere Modification übergeführt werden, als an der vorderen, und somit die hintere Seite negativ wird. Wird jetzt die empfindlichere Seite beleuchtet, so wird sie wiederum negativ, nur in stärkerem Maasse als vorher. Dies ist in der That bei den Versuchen der Fall.

2) Einige Präparate sind polarisirbar, andere nicht. Die Erregbarkeit hängt nicht ab von der Polarisirbarkeit.

Wenn wir annehmen, dass in der Selenmasse kleine electrolytisch zersetzbare Theilchen vorhanden sein können, so können wir sie als kleine Zersetzungszellen ansehen, deren Electroden von den angrenzenden, nicht electrolytischen Theilen der Masse gebildet werden. Dann hängt die Stärke der Polarisation offenbar nicht nur von der Anzahl dieser electrolytischen Theilchen, sondern auch von der Lage derselben ab. Dieselbe muss grösser sein, wenn diese Theilchen mehr hintereinander, als wenn sie mehr nebeneinander verbunden sind. Dass die Erregbarkeit durch Beleuchtung unabhängig ist von der Polarisirbarkeit, erklärt sich dadurch, dass diese zwei Erscheinungen von verschiedenen Selenmodificationen bedingt werden, welche ganz unabhängig von einander in der Selenmasse vorhanden sein können.

3) Bei vorhandener genügend grosser Polarisationskraft entsteht durch Beleuchtung immer eine Abnahme derselben, von welcher Seite auch das Präparat beleuchtet wird.

Ein solches polarisirtes Präparat besteht also nach unserer Anschauung aus einer Selenmasse, welche eine bestimmte Anzahl von durch den vorhergegangenen Strom in seine Bestandtheile zersetzten Theilchen enthält. Das Licht befördert die Wiedervereinigung dieser Bestandtheile und verursacht infolge dessen, von welcher Seite es auch das Präparat trifft, immer eine Abnahme des Ausschlages. Die Grösse dieser Abnahme muss bis zu einer gewissen Grenze proportional sein der vorhandenen Polarisationskraft, wie es auch der Versuch zeigt. Befinden sich aber im Präparate, wie es immer der Fall ist, ausser diesen electrolytischen auch lichtempfindliche Theilchen, so führt sie ein Theil des Lichtes in die positive Modification über. Auf ein solches Präparat

wirkt also das Licht auf doppelte Weise. Es verkleinert den schon vorhandenen Ausschlag und macht zugleich die beleuchtete Seite zum negativen Pol. Die am Electrometer beobachtete Lichtwirkung ist das Resultat beider, und zwar hat man, wenn die beleuchtete Seite schon im Dunkeln positiv war, die Summe der zwei Wirkungen, wenn sie dagegen negativ war, die Differenz derselben. Im ersten Falle haben wir immer eine Abnahme des Ausschlages. Im zweiten Falle dagegen kann durch Beleuchtung eine Abnahme oder eine Zunahme des Ausschlages stattfinden, je nachdem mehr oder weniger durch den Strom zersetzte electrolytische Theilchen vorhanden sind. Die Anzahl der lichtempfindlichen Theilchen kann als constant angenommen werden, die Anzahl der zersetzten electrolytischen Theilchen aber nimmt mit der Grösse des Polarisationsausschlages zu; dieser kann als ein angenähertes Maass für die Anzahl derselben angesehen werden. Ist nun vorerst der Polarisationsausschlag = 0, d. h. sind keine zersetzten Theilchen vorhanden, so entsteht durch Beleuchtung eine bestimmte Potentialdifferenz (beleuchtete Seite negativ). Wird jetzt das Präparat schwach polarisirt, so treten beide Lichtwirkungen zugleich auf und wirken entgegengesetzt. Es können nun für eine bestimmte Polarisation beide entgegengesetzte Wirkungen gleich gross sein und sich aufheben. Dies ist die Grenze, für welche die Beleuchtung gar keine Aenderung des Ausschlages verursacht. Bei schwächerer Polarisation überwiegt die Wirkung des Lichtes auf die empfindlichen Selentheilchen (der Ausschlag nimmt zu), bei stärkerer diejenige auf die electrolytisch zersetzten Theilchen (der Ausschlag nimmt ab).

Diese Grenze, wo das Licht gar keine Wirkung ausübt, ist bei verschiedenen Präparaten eine sehr verschiedene; z. B. Präparat Nr. 9 war unempfindlich bei einer Polarisation von 0,004 Volt. Nr. 100 bei einer solchen von ca. 0,1 Volt und Nr. 108 erst bei einer Polarisation von 0,3 Volt. Es scheint, wie es auch zu erwarten ist, dass die Grenze desto weiter hinausgeschoben ist, je empfindlicher das Präparat ist, d. h. je mehr lichtempfindliche Theilchen es enthält.

Hesehus erklärt die Wirkung der Inductionsströme

lediglich dadurch, dass sie, wie mechanische Erschütterungen, die Rückkehr in die Gleichgewichtslage beschleunigen; diese Rückkehr verlaufe infolge der auftretenden Nachwirkung von selbst nur äusserst langsam. Ich habe eine Vergrösserung des Widerstandes und eine Wiederherstellung der früheren Empfindlichkeit bei einer sehr grossen Anzahl von Präparaten beobachtet, bei welchen, nachdem sie lange Zeit ungebraucht geblieben waren, der Widerstand sich verkleinert hatte, und die Empfindlichkeit verschwunden war. Nehmen wir nun als Grund davon ein allmähliches Uebergehen des Selens in besser leitende und weniger empfindliche Modificationen an, so müssen wir dem Inductionsstrom nothwendig die Fähigkeit zuschreiben, diese Modificationen wieder in die früheren zurückzubilden.

Phys. Institut der Univ. Strassburg, im Oct. 1887.

II. *Ueber Inductionserscheinungen, hervorgerufen durch die electrischen Vorgänge in Isolatoren; von H. Hertz.*

(Aus den Sitzungsber. der Berl. Acad. vom 10. Nov. 1887, mit einem Zusatze; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. II Fig. 2.)

Dass die electrischen Vorgänge in den Isolatoren neben den sicher nachgewiesenen electrostatischen Wirkungen auch die entsprechenden electrodynamischen Wirkungen mit sich führen, ist eine der Grundannahmen gerade der aussichtsvollsten electrischen Theorien. Jene Annahme ist auch längst durch die Gesammtheit der electrischen Erscheinungen in hohem Grade wahrscheinlich geworden; als das sichere Ergebniss irgend welcher directen Beobachtungen aber kann sie bislang kaum bezeichnet werden. Einen Beitrag zur Ausfüllung dieser misslichen Lücke hoffe ich in Folgendem zu bieten, indem ich eine Reihe von Versuchen beschreibe, welche sich mit geringen Mitteln wiederholen lassen, welche sicher gelingen, und in welchen sich eine von Isolatoren aus-

gehende Inductionswirkung offenbart. Eine magnetische Wirkung, welche von den Vorgängen in einem Isolator herrührt, hat sich bereits in einem Versuche des Hrn. Röntgen[1]) gezeigt, vorausgesetzt, dass die endgültige Mittheilung über jenen Versuch die demselben zunächst gegebene Deutung bestätigt.

Zum Nachweis der Inductionswirkung dienten mir die äusserst schnellen electrischen Schwingungen, welche in ungeschlossenen metallischen Leitern durch passend angebrachte Funken erregt werden können.[2]) Die Methode ist die folgende: Ein primärer Leiter, in welchem Schwingungen der genannten Art erregt werden, wirkt inducirend auf einen secundären Leiter ein. Die Beobachtung der inducirten Bewegung geschieht mit Hülfe einer eingeschalteten Funkenstrecke. Damit die Beobachtung recht empfindlich sei, sind beide Leiter auf gleiche Schwingungsdauer gebracht. Der secundäre Leiter wird nun dem primären möglichst genähert, jedoch in solcher Lage, dass die auf seine verschiedenen Theile wirkenden Kräfte sich aufheben, sodass er funkenfrei erscheint. Wird jetzt das Gleichgewicht durch Annäherung von Leitern gestört, so treten wieder Funken auf; das System bildet eine Art von Inductionswage. Aber diese Inductionswage hat das Eigenthümliche, dass sie auch anspricht, wenn grössere Massen von Isolatoren ihr genähert werden. Bei der Geschwindigkeit der Schwingungen sind nämlich die in den Isolatoren durch dielectrische Polarisation verschobenen Electricitätsmengen von derselben Grössenordnung, wie die in den Metallen durch Leitung in Bewegung gesetzten.

Der Apparat.

Die Fig. 2 Taf. II zeigt den Apparat, durch welchen dies Princip verwirklicht wurde. Nur die wesentlichen Theile sind gezeichnet, man hat sich dieselben durch ein leichtes Holzgerüst verbunden zu denken. *AA'* ist der primäre Leiter, bestehend aus zwei quadratischen Messingplatten von 40 cm

---

1) W. C. Röntgen, Sitzungsber. d. Berl. Acad. 1885. p. 195, vgl. auch die neuere Arbeit, Sitzungsber. der Berl. Acad. 1884. p. 23.

2) H. Hertz, Wied. Ann. 21. p. 421. 1884 u. 34. p. 155. 1888.

Seitenlänge, welche durch einen 70 cm langen, $^1/_2$ cm starken Kupferdraht verbunden sind. In der Mitte des letzteren ist eine $^3/_4$ cm lange Funkenstrecke eingeschaltet, gut polirte Messingkugeln bilden die Pole. Führt man nun den letzteren die möglichst kräftige Entladung eines grösseren Inductoriums zu, so laden sich zunächst die Platten A und A' in entgegengesetztem Sinne und entladen sich dann im Augenblick der Entstehung des Funkens gegeneinander unter Bildung der dem Leiter AA' eigenthümlichen Oscillationen, deren Schwingungsdauer etwa auf den hundertmillionsten Theil der Secunde geschätzt werden kann. Die sogleich nachfolgende Entladung des Inductoriums ist auf die hier zu besprechenden Erscheinungen von ebenso geringem Einfluss, wie die Anwesenheit des Inductionsapparates selbst und der Zuleitungen zu ihm. Der secundäre Leiter B ist ein genauer Kreis von 35 cm Radius aus 2 mm starkem Kupferdrahte, er enthält die Funkenstrecke f, deren Länge durch eine feine Schraube zwischen einigen hundertsteln und einigen ganzen Millimetern variirt werden kann. Bei den gewählten Ausmessungen des Kreises B findet Resonanz statt zwischen ihm und dem primären Leiter, und es können bei günstiger Lage secundäre Funken von 6—7 mm Länge erhalten werden. Für unsere Versuche wird der Kreis drehbar auf einer Axe befestigt, welche durch seinen Mittelpunkt geht und senkrecht auf seiner Ebene steht; eine Drehung um diese Axe ändert also die Lage des Kreises nicht, sondern führt nur die Funkenstrecke in ihm herum. Die Drehungsaxe wird so orientirt, dass sie in die Ebene der Platten A und A' und zwar in die Mittellinie mn derselben fällt. Fügen wir noch hinzu, dass der geringste Abstand zwischen AA' und B 12 cm beträgt, so haben wir unseren Apparat vollständig beschrieben. An demselben beobachten wir nun die folgenden Erscheinungen:

Fällt die Funkenstrecke f in die horizontale Ebene von AA', also in die Punkte a und a', so ist sie völlig funkenfrei. Eine Drehung des Kreises um wenige Grade aus diesen Lagen in dem einen oder dem anderen Sinne lässt schon winzige Fünkchen entstehen. Diese Fünkchen wachsen an

Stärke und Länge, je mehr wir die Funkenstrecke von den Gleichgewichtslagen entfernen, und erreichen Maximallängen von etwa 3 mm, wenn f in den höchsten und den tiefsten Punkt b und b' des Kreises tritt. Die sich in dieser Weise offenbarenden Schwingungen des secundären Leiters verdanken jedesmal ihre Entstehung der oscillirenden electrischen Kraft, welche in dem f gegenüberliegenden Theile des Kreises B auftritt. Obwohl der Gestalt nach fast geschlossen, ist B doch als ein ungeschlossener Stromkreis zu betrachten; die der Funkenstrecke beiderseits benachbart liegenden Theile wirken nur als Capacitäten der Stromenden. Die wirkende Kraft setzt sich zusammen aus der electrostatischen Kraft und der ihr entgegengerichteten Kraft der Induction; die erstere als die grössere von beiden bestimmt das Vorzeichen der gesammten Kraft. Bezeichnen wir das Vorzeichen dieser Kraft und die Amplitude der erregten Schwingung als positiv, wenn f im höchsten Punkte des Kreises liegt, so haben wir relativ zu einer festen Richtung im Kreise B die Kraft und die Amplitude als negativ zu rechnen, wenn sich f im tiefsten Punkte befindet. Durch den Nullwerth in der Gleichgewichtslage geht die Amplitude von dem einen zu dem anderen Vorzeichen über.

Es erscheint nützlich für das Folgende, auch diejenigen Erscheinungen zu betrachten, welche eintreten, wenn wir den Kreis B parallel mit sich selbst, und ohne ihn aus seiner Ebene zu entfernen, ein wenig nach unten verschieben. Es zeigt sich, dass hierdurch die Funkenlänge im höchsten Punkte zunimmt, im tiefsten abnimmt, und dass die funkenfreien Punkte — die Nullpunkte, wie wir sie nennen wollen — nicht mehr in der durch die Axe gelegten Horizontalen liegen, sondern auf beiden Seiten um einen gewissen Winkel nach unten gedreht erscheinen. Durch die geringe Verschiebung hat sich die Wirksamkeit der electrostatischen Kräfte kaum geändert, wohl aber die Wirksamkeit der Kräfte der Induction. Denn die letzteren geben nunmehr, um den geschlossenen Kreis B herumintegrirt ein von Null verschiedenes Integral, sie geben daher Anlass zu einer Schwingung, deren Amplitude ein von der Lage der Funkenstrecke unab-

hängiges Vorzeichen besitzt, und zwar ist dieses Vorzeichen nach unserer Rechnungsweise das positive. Denn die Richtung der Integralkraft der Induction ist entgegengesetzt der electrostatischen Kraft in der oberen Hälfte, gleich gerichtet aber in der unteren Hälfte des Kreises B, in welch letzterer wir das Vorzeichen der electrostatischen Kraft als positiv bezeichneten. Da nun die neu hinzutretende Schwingung gegen die schon betrachtete eine Phasendifferenz nicht besitzt, so addirt sich ihre Amplitude einfach zu der jener Schwingung, und so erklären sich die Erscheinungen.

Eine vollständigere Begründung der Deutungen, welche wir hier den Erscheinungen unterlegt haben, findet man in der vorangegangenen Arbeit.

Annäherung von Leitern.

Bisher war angenommen, dass die Leiter AA' und B in einem grösseren Zimmer in möglichster Entfernung von allen störenden Gegenständen aufgestellt seien. Auch ist eine solche Aufstellung nothwendig, wenn wir wirklich Funkenlosigkeit in den Punkten a und a' erzielen wollen. Denn wir bemerken bald, dass genäherte Leiter, z. B. längere Metallstäbe, welche wir unterhalb der Vorrichtung auf die Erde legen, Funken auftreten lassen. Bei einiger Aufmerksamkeit finden wir, dass selbst der Körper des Beobachters merklichen Einfluss ausübt. Halten wir uns in der Verlängerung der Axe mn in 1—2 m Entfernung, so ist der Apparat funkenfrei; wir haben aber nur nöthig, die Funkenstrecke aus nächster Nähe zu untersuchen, um sicher jedesmal Funken vorzufinden. Aus der Nothwendigkeit, die sehr feinen Fünkchen aus der Ferne zu betrachten, ergibt sich die weitere Nothwendigkeit, mit geschontem Auge im dunkeln Zimmer zu beobachten. Wir wollen nun einen Leiter auswählen, welcher eine nicht zu geringe Wirksamkeit besitzt, und dessen Schwingungsdauer wir als kleiner, als die unserer primären Schwingung voraussetzen dürfen. Der Leiter C unserer Zeichnung, aus Metallblech gefertigt, entspricht diesen Bedingungen. Nähern wir denselben von oben dem primären Leiter AA', so beobachten wir das Folgende: Im höchsten Punkte b hat

die Funkenlänge abgenommen, im tiefsten Punkte b' hat sie zugenommen, die Nullpunkte erscheinen nach oben hin, d. h. gegen den genäherten Leiter gedreht, während in den früheren Nullpunkten sich nunmehr merkliche Funken vorfinden. Aus dem letzten Versuche des vorigen Abschnittes wissen wir, welche Wirkung eine Verschiebung des Leiters AA' nach oben haben würde. Qualitativ die gleiche Wirkung würde ein oberhalb AA' angebrachter zweiter, dem Strom AA' stets gleichgerichteter Strom haben. Unser Leiter C übt nun genau die entgegengesetzte Wirkung aus, und diese Wirkung erklärt sich also aus dem früheren als eine von C ausgehende Inductionswirkung, wenn wir in C einen dem Strom in AA' stets entgegengesetzten Strom annehmen dürfen. Aber diese Annahme ist sogar nothwendig, denn die vorwiegend wirkende electrostatische Kraft sucht einen solchen Strom hervorzubringen, und da die Eigenschwingung des Leiters schneller ist als die der Kraft, so erfolgt die Strömung mit gleicher Phase wie die erregende Kraft. Um die Richtigkeit dieser Deutungen auf die Probe zu stellen, habe ich den Versuch in der Weise erweitert, dass ich die horizontalen Platten des Leiters C in ihrer Lage beliess, das verticale Blech aber entfernte und durch immer längere und dünnere Drähte ersetzte, in der Absicht, dadurch die Schwingungsdauer des Leiters C allmählich zu vergrössern. Die Folgen dieser fortschreitenden Aenderung waren diese: Zunächst rückten die Nullpunkte immer mehr nach oben, wurden aber zugleich immer verwaschener, indem in ihnen nicht mehr eine Auslöschung, sondern nur noch ein Minimum der Funkenlänge stattfand. Die Funkenlänge im höchsten Punkte war bisher weit kleiner als die im tiefsten, nach dem Verschwinden der Nullpunkte aber begann sie wieder zu wachsen. In einem gewissen Stadium waren die Funken im höchsten und tiefsten Stand wieder gleich, aber nirgends im Kreise waren Nullpunkte zu finden, sondern überall fand sehr lebhafte Funkenbildung statt. Von hier ab verminderte sich nun die Funkenlänge im tiefsten Punkte, und bald entwickelten sich in der Nähe desselben zwei zunächst nur schwach ausgesprochene Nullpunkte, welche sich allmählich verschärften und den Punk-

ten aa' näherten, aber nunmehr stets auf der dem Leiter C abgekehrten Seite des Kreises lagen. Schliesslich fielen sie in die Punkte a und a' selbst, und es war dann der gleiche Zustand eingetreten, welcher vor Annäherung des Leiters C geherrscht hatte. Dieser Verlauf entspricht demjenigen, welchen wir nach unserer Auffassung erwarten durften. Nähert sich nämlich die Schwingungsdauer des Leiters C derjenigen des Leiters AA', so nimmt die Intensität der Strömung in C zu, zugleich aber tritt eine Phasendifferenz zwischen dieser Strömung und der sie erregenden Kraft ein. Im Stadium der Resonanz ist die Strömung in C am heftigsten, und die Phasendifferenz beträgt, wie bei jeder Resonanz einer schwach gedämpften Schwingung, nahezu eine Viertelschwingungsdauer; es ist daher eine Interferenz zwischen den durch AA' und den durch C in B erregten Schwingungen nicht mehr möglich. Dieser Zustand entspricht offenbar dem oben besonders hervorgehobenen Stadium. Wird die Schwingungsdauer von C wesentlich grösser als die von AA', so nimmt die Amplitude der Schwingungen von C wieder ab, ihre Phasendifferenz gegen die erregende Kraft nähert sich dabei dem Werthe einer halben Schwingungsdauer. Die Strömung in C ist nun in jedem Augenblicke gleichgerichtet mit derjenigen in AA', eine Interferenz der durch beide Strömungen in B erregten Schwingungen ist wieder möglich, aber die Wirkung des Leiters C muss jetzt entgegengesetzt derjenigen sein, welche er im ursprünglichen Zustande hatte.

Nähert man den Leiter C dem Leiter AA' beträchtlich, so werden die Funken im Kreise B überhaupt klein. Eine solche Annäherung vergrössert die Schwingungsdauer von AA' und hebt dadurch die Resonanz zwischen AA' und B auf.

Annäherung von Nichtleitern.

Schon die roheste Schätzung lässt erkennen, dass in grösseren Massen isolirender Substanzen, welche wir dem Apparate nähern, mindestens ebenso grosse Electricitätsmengen durch dielectrische Polarisation verschoben werden müssen, als sich durch Leitung in den dünnen Metallstäben

bewegten, deren Annäherung sich schon deutlich in dem Apparate geltend machte. Würde sich demnach die Annäherung solcher Isolatoren ohne Einfluss auf die Vorgänge in unserem Apparate zeigen, so würde dadurch bewiesen sein, dass die durch dielectrische Polarisation verschobene Electricität eine entsprechende electrodynamische Wirkung nicht ausübt. Sind aber die von Faraday und Maxwell ausgegangenen Anschauungen richtig, so dürfen wir einen bemerkbaren Einfluss erwarten, und zwar würden wir vermuthen müssen, dass die Annäherung eines Isolators wirkt wie die eines Leiters von sehr geringer Dauer der Eigenschwingung. Die letztere Vermuthung findet sich vollständig bestätigt durch die Versuche, welche keinen anderen Schwierigkeiten begegnen, als der Beschaffung hinreichend grosser isolirender Massen.

Die ersten Versuche stellte ich an mit einem Materiale, welches leicht zur Hand ist, mit Papier. Ich häufte aus Büchern unterhalb des Leiters AA' einen parallelepipedischen Körper von 1,5 m Länge, 0,5 m Breite und 1 m Höhe auf, bis zur Berührung mit den Platten A und A'. Es zeigte sich deutlich, dass in den vorher funkenfreien Lagen des Kreises B nunmehr Funken auftraten, und dass erst eine Drehung der Funkenstrecke f um etwa 10^0 gegen den Bücherhaufen hin die Funken zum Erlöschen brachte. Hierdurch ermuthigt, liess ich 800 kg unvermischten Asphalts in die Form eines Blockes von 1,4 m Länge, 0,6 m Höhe und 0,4 m Breite giessen, welchen die Figur in D darstellt. Diesem wurde unser Apparat von oben her bis zum Aufliegen der Platten auf dem Klotz genähert. Die Einwirkung war auf den ersten Blick erkennbar, und liessen sich die folgenden Einzelheiten unterscheiden:

1. Der Funke im höchsten Punkte des Kreises war jetzt bedeutend stärker als der im tiefsten, dem Asphalt zugekehrten Punkte.

2. Die Nullpunkte erschienen nach unten, d. h. gegen den Isolator hin, gedreht, und zwar beim Aufliegen der Platten um den ziemlich genau messbaren Winkel von 23^0. Eine völlige Auslöschung fand übrigens auch in diesen Punkten

nicht mehr statt. In den ursprünglichen Nullpunkten zeigte sich jetzt ein lebhaftes Funkenspiel.

3. Lagen die Platten A und A' auf dem Asphaltklotz auf, so machte sich eine Aenderung der Schwingungsdauer von AA' geltend, es musste die Schwingungsdauer von B gleichfalls etwas vergrössert werden, wenn die Funken ihre maximale Länge behalten sollten.

4. Wurde der Apparat in irgend einer Richtung von dem Asphaltblock allmählich entfernt, so nahm die Wirkung des Blockes stetig ab, ohne in qualitativer Hinsicht eine Aenderung zu erfahren.

Es waren also sämmtliche Wirkungen eines Leiters von kleiner Schwingungsdauer auch hier vorhanden. Die Uebereinstimmung der Wirkungsweise des Isolators mit derjenigen eines Leiters zeigte sich ferner darin, dass die eine durch die entgegengesetzte andere compensirt werden konnte. Lag nämlich unser Apparat auf dem Asphalt auf, und wurde alsdann von oben her der Leiter C genähert, so wanderten die Nullpunkte rückwärts ihrer ursprünglichen Lage zu, und sie fielen wieder in die Punkte a und a', wenn der Leiter C bis auf etwa 11 cm dem Leiter AA' genähert war. Lag die obere Fläche des Asphaltes 5 cm unterhalb der Platten A und A', so trat die Compensation schon bei einem Abstande von 17 cm zwischen AA' und C ein. Stets compensirte der Leiter den Isolator dann, wenn ersterer sich in etwas grösserer Entfernung als letzterer befand. In roher Weise zeigen diese Versuche, dass auch quantitativ die Wirkung des Isolators etwa diejenige war, welche erwartet werden durfte.

Der benutzte, übrigens vorzüglich isolirende Asphalt enthielt, wie schon sein hohes specifisches Gewicht vermuthen liess, sehr viel Mineralbestandtheile. In der That fanden sich in 100 Gewichtstheilen nicht weniger als 62 Theile Asche, nämlich 17 Theile Quarzsand, 40 Theile Kalkverbindungen, 5 Theile Thon- und Eisenverbindungen.[1]) Um den Zweifel zu beseitigen, dass die Wirkung lediglich diesen, vielleicht zum Theil leitenden Verbindungen zuzuschreiben sei, liess

1) Für die Analyse bin ich meinem Collegen, Hrn. Hofrath Engler, zu Dank verpflichtet.

ich einen zweiten, ganz gleichen Block aus dem gleichfalls vollkommen isolirenden sogenannten künstlichen Pech anfertigen, welches von Aschebestandtheilen fast frei ist. Die an diesem beobachteten Erscheinungen waren die gleichen, wie die oben beschriebenen, nur etwas schwächer, so betrug die maximale Verschiebung der Nullpunkte hier nur 19°. Leider enthält nun aber dieses künstliche Pech neben Kohlenwasserstoffen auch eine schwer zu bestimmende Menge ungebundener Kohle im Zustand der feinsten Vertheilung. Man wird dieser Kohle Leitungsvermögen nicht absprechen können, und es war also auch durch diesen Versuch der gedachte Zweifel nicht völlig behoben. Die Fortsetzung der Untersuchung mit reinen Substanzen in gleich grossem Maassstabe verbot sich durch die Kosten, welche ein solches Unternehmen verursacht haben würde. Ich liess deshalb das System der Leiter AA' und B noch einmal in genau dem halben Maassstabe der Lineardimensionen ausführen und versuchte, ob auch in diesem kleineren Modell die Erscheinungen sich noch hinreichend genau würden verfolgen lassen. Es zeigte sich, dass dies ganz wohl anging, freilich war hier für die Beobachtung der äusserst zarten Fünkchen eine gespanntere Aufmerksamkeit erforderlich. Für eine Demonstration der Erscheinung oder für quantitative Versuche empfiehlt sich die Beibehaltung des grösseren Maassstabes. Mit dem kleinen Apparate habe ich in allem acht Stoffe untersucht, welche ich der Reihe nach anführe:

1. Asphalt. Es wurde der beschriebene grosse Block benutzt. Lagen die Platten A und A' so auf dem Block, dass ihre Vorderkante in der vorderen Begrenzungsebene des Blockes lag, so betrug die Drehung der Nullpunkte 31°, zog man den Apparat nach vorn, bis die Mittellinie rs in die Vorderfläche des Blockes fiel, so betrug die Drehung noch 20°.

2. Pech, künstliches, aus Steinkohlen gewonnen. Es wurde ebenfalls der grosse Block benutzt. Die Drehungen in den beiden unter 1. genannten Lagen betrugen bezw. 21° und 13°.

3. Papier. Wurde der Apparat auf einen aus Papier

gebildeten Block von 70 cm Länge, 35 cm Höhe, 20 cm Breite gelegt, so erschienen die Nullpunkte um etwa 8^0 gegen das Papier zu gedreht.

4. Holz. Wurde ein gleicher Block aus dichtem, völlig trockenem Holze gebildet, so betrug die Drehung der Nullpunkte etwa 10^0.

5. Sandstein. Einem ausgedehnten trockenen Sandsteinpfeiler des Gebäudes bis fast zur Berührung genähert, ergab der Apparat eine Drehung der Nullpunkte gegen den Sandstein hin von etwa 20^0. Schon an dem grossen Apparate hatte ich bemerkt, dass ein Einfluss des steinernen Fussbodens sich geltend machte, sobald der Apparat demselben auf $^1/_2$ m genähert wurde.

6. Schwefel. Aus Stangenschwefel wurde in einer Holzform ein massiver Block von 70 cm Länge, 20 cm Breite, 35 cm Höhe gegossen und die Form entfernt. Die Wirkung des Blockes war sehr deutlich, die oben beschriebenen Einzelheiten waren verfolgbar, die Drehung betrug $13-14^0$.

7. Paraffin. Das Paraffin war weiss, bei $60-70^0$ schmelzend ergab es eine wasserklare Flüssigkeit ohne alle Unreinigkeiten. Es wurde in eine Form aus Pappe von den mehrfach genannten Dimensionen gegossen und die Form entfernt. Die Wirkung war sehr deutlich, die Drehung betrug 7^0.

8. Petroleum. Um auch einen flüssigen Isolator zu untersuchen, füllte ich 45 l reinen Petroleums in einen dichten Kasten aus Eichenholz von 70 cm lichter Länge, 20 cm Breite, 35 cm Tiefe. Der gefüllte Kasten bewirkte eine Drehung von etwa 7^0. Der leere Kasten bewirkte eine solche von etwa 2^0. Der sehr merkliche Unterschied entspricht etwa der Wirkung, welche das Petroleum allein gehabt haben würde.

Der übereinstimmende Verlauf der Beobachtungen an so verschiedenen, zum Theil reinen Stoffen, wird kaum einen Zweifel an der Realität der Wirkung oder daran aufkommen lassen, dass dieselbe den Stoffen, nicht den Verunreinigungen zuzuschreiben sei. Auch sehe ich nur zwei Einwände, welche man hinsichtlich der Deutung der Erscheinungen machen

könnte, und welche es vortheilhaft ist von vorn herein zu widerlegen. Erstens könnte man behaupten, die Wirkung sei keine electrodynamische, sondern der Isolator verändere in seiner Nähe die Vertheilung der electrostatischen Kraft, und diese geänderte Vertheilung habe die geänderte Erscheinung zur Folge. Ich habe vergeblich versucht, auf Grund dieser Annahme die Einzelheiten der Erscheinungen zu deuten. Aber es lässt sich jene Behauptung auch direct widerlegen. Erfüllt nämlich der Isolator einen Raum, welcher nur durch Kraftlinien und durch Theile der Oberflächen von A und A' begrenzt ist, so gibt er nicht zu einer Aenderung der electrostatischen Kräfte ausserhalb seiner Masse Anlass. Nun ist die durch die Mittellinie rs gelegte senkrechte Ebene sicherlich von Kraftlinien gebildet, und ebenso ist es die horizontale Ebene der Platten A und A' selber. Ist also der Isolator begrenzt durch diese beiden Ebenen, und erstreckt er sich hinter der ersteren und unter der letzteren so weit, als er überhaupt noch Einfluss hat, so ist jeder electrostatische Einfluss auf den äusseren Raum vermieden. Legten wir nun den kleineren unserer Apparate mit der Linie rs auf die obere Vorderkante eines der grossen Blöcke, so war der angegebenen Bedingung in hinreichender Weise genügt. Gleichwohl verschwand die Wirkung, wie oben bemerkt, nicht, sondern war von ähnlicher Stärke, wie unter den günstigsten Umständen. Diese Wirkung rührte also nicht von electrostatischen Kräften her.

Zweitens kann man einwenden, die Wirkungen seien vielleicht Strömungen zuzuschreiben, welche einem Reste von Leitungsvermögen ihr Dasein verdanken. Dieser Einwand wird kaum auf Beifall rechnen dürfen, wenn er hinsichtlich der vorzüglichen Isolatoren Schwefel und Paraffin vorgebracht wird. Aber ich glaube, dass er selbst hinsichtlich der weniger guten Isolatoren, wie Holz, nicht am Orte ist. Gesetzt auch, ein solcher Stoff isolire so mangelhaft, dass er der geladenen Platte A gestatte, sich in dem zehntausendsten Theile der Secunde, aber nicht viel schneller, zu entladen, so würde doch während einer Schwingung unseres Apparates die Platte immer nur den zehntausendsten Theil ihrer La-

dung verlieren. Der eigentliche Leitungsstrom in dem untersuchten Stoffe würde also immer nur den zehntausendsten Theil des primären Stromes in AA' ausmachen, und er würde also noch völlig unwirksam sein. Wenigstens für die besseren Isolatoren ist demnach jede Mitwirkung der Leitung ausgeschlossen.

Für die quantitativen Verhältnisse der Versuche erscheint es nicht möglich, schon jetzt eine entsprechende Deutung zu geben.

Wir haben oben gesehen, welchen Einfluss ein dem primären Leiter AA' genäherter metallischer Leiter C auf den secundären Kreis B hat. War C in Resonanz mit AA', so war seine Einwirkung auf C nicht interferenzfähig mit der directen Wirkung von AA'. Gleichzeitig aber war diese Einwirkung im Zustande der Resonanz ziemlich kräftig, sodass dieselbe noch wahrgenommen werden konnte, wenn auch C um 1 — 1,5 m von AA' entfernt wurde. Hierauf gründete ich Versuche, welche eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrischen Kräfte nachweisen sollten. Brauchen nämlich diese Kräfte Zeit, um zunächst von AA' nach C und von da zurück nach B zu gelangen, so wird die Phasendifferenz zwischen den Wirkungen von AA' auf B und von C auf B zunehmen mit wachsender Entfernung zwischen AA' und C, und beide Wirkungen müssen wieder interferenzfähig werden, wenn die Entfernung zwischen AA' und C so gross wird, dass sie von der electrischen Kraft in dem vierten Theile der halben Schwingungsdauer durchlaufen wird. Diese Versuche blieben jedoch ohne Erfolg, indem ich keine der Erscheinungen, welche ich erwartete, wahrzunehmen vermochte. Da es sich aber im günstigsten Falle um die Beobachtung äusserst zarter Abänderungen handelte, so glaube ich nicht, dass dies negative Resultat gegenüber den anderweitig von mir erhaltenen positiven Resultaten ins Gewicht fallen kann.

III. *Ueber die Messung hoher Potentiale mit dem Quadrantelectrometer*[1]; *von A. Voller.*

Der Verlauf einer Arbeit über die electromotorische Kraft der Reibung, über die ich später zu berichten mir vorbehalte, führte infolge der Uebelstände, mit welchen die Verwendung der bisher bekannten Hülfsmittel zur Messung hoher Potentiale (Thomson's absolutes Electrometer, dasjenige von Quincke, von Bichat und Blondlot etc.) für diesen besonderen Zweck verknüpft war, zur Construction eines neuen, sehr bequemen und eine grosse Genauigkeit gewährenden Instrumentes. Es ist dies ein Quadrantelectrometer, dessen Nadel dem Einflusse eines kräftigen magnetischen Feldes von veränderlicher Intensität unterliegt.

Die Brauchbarmachung des Quadrantelectrometers für die Messung hoher und sehr hoher electrischer Potentiale bietet eine Reihe besonderer Schwierigkeiten dar. Abgesehen von der für jedes Electrometer vorhandenen, bei hohen Spannungen aber besonders dringlichen Nothwendigkeit, die Isolation aller in Betracht kommenden Theile des Instrumentes möglichst zu sichern, sind zwei Punkte besonders ins Auge zu fassen. Es muss erstens eine Methode der Messung, resp. eine Schaltung der messenden Theile (Nadel und Quadranten) gefunden werden, welche eine einfache mathematische Beziehung zwischen dem zu messenden Potential einer Ladung und der Grösse des im Fernrohr abgelesenen Nadelausschlages abzuleiten gestattet, und es muss zweitens eine Einrichtung getroffen werden, die Grenzen der Messungen, welche das Instrument ermöglichen soll, hinreichend weit zu machen. In wie weit diese beiden Bedingungen in anderer Weise als bei einem für schwache Ladungen bestimmten Quadrantelectrometer zu erfüllen sind, und wie dieselben mit-

1) Vom Herrn Verfasser bearbeiteter Auszug aus Bd. X der „Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften“. — Festschrift zur Feier des fünfzigjährigen Bestehens des Naturwissenschaftlichen Vereins in Hamburg. Hamburg, L. Friederichsen u. Co.

einander verknüpft sind, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Die Erweiterung der Potentialgrenzen, innerhalb deren eine genaue Messung erreicht werden soll, hängt, abgesehen von den Dimensionen des Instrumentes, im wesentlichen von der Bedingung ab, dass eine die electrische Drehung der Nadel compensirende Directionskraft benutzt werde, welche bis zu beträchtlicher Grösse gesteigert werden kann, so zwar, dass die eingetretene Aenderung dieser Kraft ihrer Grösse nach in jedem Falle leicht und sicher bestimmt werden kann. Hierfür bietet sich ein bequemes Mittel dar in der Anwendung des Magnetismus als Directionskraft, resp. eines veränderlichen magnetischen Feldes, unter dessen Einwirkung die Electrometernadel ihre Drehungen auszuführen hat. Die Anwendung leichter Magnetnadeln zur Erhaltung einer constanten Directionskraft statt der Torsion ist bekanntlich mehrfach zur Anwendung gekommen, z. B. in den ursprünglichen Thomson'schen, den Edelmann'schen und anderen Quadrantelectrometern. Es ist auch bekannt, dass der gewollte Zweck hiermit streng genommen nicht erreicht wird, da die Stärke des kleinen Richtmagneten nicht constant bleibt, und die Directionskraft sich ihrer Grösse wie ihrer Richtung nach infolge der unter gewöhnlichen Verhältnissen unvermeidlichen wechselnden Einflüsse benachbarter Eisenmassen, ja selbst bei Veränderungen des Erdmagnetismus ebenfalls ändert. Diese gewöhnlich störenden Aenderungen des magnetischen Feldes, innerhalb dessen die Nadel sich bewegt, können nun aber für den vorliegenden Zweck in ausgezeichneter Weise nutzbar gemacht werden. Es kommt nur darauf an, diese Aenderungen in weitem Umfange herbeizuführen und sie in einfacher Weise zu bestimmen: das erstere kann durch Anwendung eines künstlichen magnetischen Feldes von beliebig zu verändernder Stärke, das zweite durch Beobachtung der Schwingungsdauer der magnetisch armirten Nadel geschehen.

Um die Brauchbarkeit dieser Schlussfolgerung einer vorläufigen Prüfung zu unterwerfen, bediente ich mich eines gewöhnlichen Edelmann'schen Quadrantelectrometers mit langen Quadranten und rahmenförmiger Nadel, das ich mit

einer magnetischen Armatur von folgender Beschaffenheit versah. Das Electrometer blieb in seinem Zinkring an der Wand befestigt, jedoch wurde der kleine Magnet der Nadel durch drei etwas kräftigere Magnetchen, welche mit gleicher Polrichtung an einem innerhalb der Nadel angebrachten leichten Messingstäbchen befestigt waren, ersetzt. Mit Hülfe eines unterhalb angebrachten verschiebbaren Tischchens wurde sodann eine Armatur, welche aus zwei durch einen Eisenstab verbundenen senkrechten Magnetstäben bestand, deren entgegengesetzte Pole unten an den Enden des eisernen Querstabes lagen, resp. sich oben frei gegenüberstanden, von unten her so über die Glashülle des Electrometers geschoben, dass die durch den Erdmagnetismus allein indicirte Gleichgewichtslage sich nach eingetretener Ruhe wieder herstellte. Behufs Einstellung der Armatur in die hierzu erforderliche Lage war dieselbe auf einem drehbaren Fusse angebracht, und behufs Aenderung des Abstandes der Magnetstäbe von den Magnetchen der Nadel war die Armatur vermittelst einer Messingführung in senkrechter Richtung verschiebbar und beliebig festzustellen. Versuche mit dieser Vorrichtung ergaben die vollständige Brauchbarkeit grösserer magnetischer Directionskräfte. Ehe ich jedoch einiges über diese Versuche mittheile, schicke ich das Erforderliche über die bei hohen Spannungen anwendbaren Schaltungsweisen eines Electrometers voraus.

Die Schaltung eines Quadrantelectrometers für hohe Potentiale.

Bekanntlich kann ein Quadrantelectrometer in verschiedener Weise zur Potentialmessung benutzt, resp. die Schaltung der Nadel und der Quadranten abgeändert werden. Für die Benutzung des Instrumentes zur Messung niedriger Potentiale sind die gewöhnlich gebrauchten Schaltungsweisen, besonders auch mit Rücksicht auf die Eliminirung der in dem Electrometer selbst auftretenden Contactpotentialdifferenzen kürzlich durch W. Hallwachs[1]) discutirt worden. Unter Benutzung seiner Bezeichnungsweise sind dies:

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **29**. p. 1. 1886.

1) Die Quadrantschaltung: Die Nadel wird auf ein bekanntes hohes Potential geladen und das zu messende kleine Potential mit einem der beiden Quadrantenpaare verbunden, während das zweite zur Erde abgeleitet oder mit einem ebenso grossen Potential von entgegengesetztem Zeichen verbunden wird.

2) Die Nadelschaltung: Die Quadranten werden auf bekanntem, entgegengesetzt gleichem hohen Potential erhalten und die Nadel mit dem zu messenden Potential verbunden.

3) Die Doppelschaltung: Ein Quadrantenpaar und die Nadel erhalten beide das zu messende Potential, während das zweite Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet bleibt.

Der von Hallwachs untersuchte Einfluss der in dem Instrumente selbst, sofern dasselbe nicht durchweg aus demselben Metall besteht, vorhandenen Contactpotentiale kann bei einem für hohe Potentiale bestimmten Apparate ganz ausser Acht gelassen werden, da diese Contactspannungen gegenüber den zu messenden Potentialen verschwindend klein sind. Dagegen spielen hier die vertheilenden Wirkungen der zu messenden starken Ladungen naturgemäss eine grosse Rolle. Dieselben äussern sich im allgemeinen dahin, dass der Einfluss der verschiedenen zu messenden Ladungen die Potentialhöhe der angelegten constanten Ladung in schwer übersehbarer Weise ändert, sodass die für die Quadrantschaltung und die Nadelschaltung bei kleineren zu messenden Potentialen vorhandene lineare Proportionalität derselben mit den Nadelablenkungen nicht mehr besteht.

In wie hohem Grade dies der Fall ist, zeigten eine Anzahl von Versuchen, die zum Zwecke der Prüfung dieses Verhaltens mit dem gewöhnlichen Edelmann'schen Electrometer und der demselben beigegebenen Ladungsbatterie von Zink-Wasser-Kupfer-Elementen angestellt wurden. Erforderlichenfalls war dasselbe mit der beschriebenen provisorischen Armatur versehen.

Hinsichtlich des Details dieser Versuche verweise ich auf die erwähnte ausführlichere Arbeit und fasse daher in Folgendem nur die Resultate zusammen.

1) Nadelschaltung mit constanter Quadrantladung: Während sich bei stärkeren constanten Quadrantladungen und schwachen Nadelladungen eine befriedigende lineare Proportionalität der letzteren mit den Nadelablenkungen zeigt, ist von einer solchen bei schwachen Quadrantladungen und starken Nadelladungen keine Rede mehr; die Ablenkungen werden sehr viel grösser, als der einfachen Proportionalität entsprechen würde.

2) Quadrantschaltung mit constanter Nadelladung: Hier ist lineare Proportionalität noch weniger vorhanden, als bei der Nadelschaltung, die positive Differenz der Ablenkungen ist vielmehr relativ um so stärker, je kleiner die Nadelladungen sind; die Proportionalität nähert sich hier offenbar der quadratischen. Der Grund des stärkeren Hervortretens der vertheilenden Wirkungen der zu messenden Ladungen bei der Quadrantschaltung ist leicht zu erkennen. Wird der Nadel ein starkes Potential zugeführt (Nadelschaltung), so wirkt dasselbe vermöge der symmetrischen Stellung der Nadel zu den Quadranten auf beide Paare in gleicher Weise ein, ruft also für sich allein noch kein Drehmoment hervor. Erst mit dem Eintritte einer durch das constante Quadrantpotential erzeugten Drehung der Nadel tritt eine Differenz der Influenzwirkung auf die Quadranten ein, welche offenbar um so grösser wird, je mehr der Drehungswinkel wächst, obgleich bei den in Betracht kommenden kleinen Drehungen eine gewisse, durch die Höhe der zu messenden Ladung und die Dimensionen des Instrumentes bestimmte Grösse dieses Einflusses nicht überschritten wird. Die Wirkung muss aber um so mehr hervortreten, je kleiner das dem Quadrantenpaare von aussen zugeführte Potential ist.

Wird dagegen ein Quadrantenpaar mit einem hohen Potential geladen, während die Nadel mit einem constanten, relativ niedrigen Potential verbunden bleibt (Quadrantschaltung), so ist die Influenzwirkung des ersteren auf die Nadel von vornherein eine einseitige, muss also stark hervortreten. Wird die Nadel überhaupt gar nicht von aussen geladen, so muss die electrische Vertheilung in dem System des Electrometers sich sehr einfach gestalten. Ist in diesem Falle V das

Quadrantpotential, so wird das auf die Nadel ausgeübte Drehmoment V^2 proportional werden, da das durch Influenz in der Nadel erzeugte Potential dann stets durch $-cV$ ausgedrückt werden kann, wo c der von den Dimensionen des Instrumentes abhängige Vertheilungsfactor ist.

Dass übrigens die Influenzwirkung der Quadrantladung auf die mit einem constanten Potential verbundene Nadel sich in der Störung der linearen Proportionalität der Ablenkungen und Ladungen auch dann äussert, wenn das Nadelpotential, wie bei der gewöhnlichen Quadrantschaltung der Fall ist, eine bedeutende Grösse hat, falls die zu messenden Quadrantladungen die gewöhnlich innegehaltenen Grenzen von einem oder wenigen Volt merklich überschreiten, wurde durch besondere Versuchsreihen festgestellt.

3) Auch die Doppelschaltung ohne constantes Potential erwies sich als nicht anwendbar, da — wahrscheinlich infolge des bedeutenden Zerstreuungsvermögens der mit dem zu messenden hohen Potential geladenen Nadel — es überhaupt nicht gelang, sichere Ablesungen zu erhalten; die anfangs angestrebte Ruhelage der Nadel änderte sich stetig im Sinne einer Abnahme der Ablenkungen.

Die hier erwähnten Messungen wurden an dem armirten Edelmann'schen Electrometer vorgenommen, zu welchem jedoch eine besonders mit Rücksicht auf möglichst hohe Isolation construirte Zink-Wasser-Kupferbatterie von 1200 Elementen (etwa 1000 Volt electromotorische Kraft), sowie ein gut isolirender besonderer Umschalter hergestellt wurden, betreffs deren ebenfalls auf die ausführlichere Veröffentlichung verwiesen werden möge.

Die oben mitgetheilten Erwägungen hinsichtlich der störenden Einwirkung der Influenz starker Ladungen bei den bisher gebräuchlichen Schaltungsweisen eines Electrometers führen zu einer naheliegenden Schlussfolgerung. Es wird möglich sein, wenn ein Quadrant oder Quadrantenpaar mit einem hohen Potential geladen wird, auf die Ladung der Nadel mit demselben oder einem anderen Potential ganz zu verzichten, also lediglich dasjenige Drehmoment zu benutzen,

welches aus der Anziehung der Quadrantladung auf die durch Influenz in der zur Erde abgeleiteten Nadel entstandenen Ladung von entgegengesetztem Vorzeichen entsteht.

Wie schon bemerkt, wird für irgend ein Quadrantpotential V das Potential dieser durch Influenz erzeugten Ladung so lange durch $-cV$ ausgedrückt werden können, als sich der Vertheilungscoëfficient c nicht merklich ändert, welche Bedingung beim Quadrantelectrometer als erfüllt angesehen werden kann. Folglich sind die durch zwei verschiedene Potentiale V und V_1 ausgeübten Drehmomente, wenn k die Constante des Instrumentes ist:

$$D = -kcV^2, \qquad D_1 = -kcV_1^2,$$

mithin:

$$D:D_1 = V^2:V_1^2,$$

und ebenso:

$$s:\sigma = V^2:V_1^2;$$

wenn s und σ die zugehörigen Ablenkungen sind. Es ist also bei dieser, soweit mir bekannt, bis jetzt nicht benutzten Messmethode, die ich „Quadrantschaltung mit abgeleiteter Nadel" nennen will, das von der Ladung ausgeübte Drehmoment, also auch die Ablenkung, ebenso wie bei der Doppelschaltung, dem Quadrate des Potentials proportional.

Zur Prüfung dieser Schlussfolgerung wurden mit dem armirten Edelmann'schen Electrometer, dessen magnetisches Feld auf verschiedene Intensitäten eingestellt wurde, eine grössere Zahl von Versuchen ausgeführt. Es wurde dabei der neue Umschalter so benutzt, dass die Electrometernadel dauernd zur Erde abgeleitet blieb, während abwechselnd das eine und das andere Quadrantenpaar mit dem durch eine bestimmte Anzahl Wasserelemente gelieferten Potential geladen, das nicht benutzte Paar aber ebenfalls zur Erde abgeleitet wurde.

Ich theile nur einige Beobachtungsreihen mit. Unter das Mittel der Ablesungen habe ich diejenigen Ablenkungen gesetzt, welche unter der Annahme einer strengen quadratischen Proportionalität hätten beobachtet werden müssen, wenn man von einem mittleren Potential als Maass ausgeht. Wegen der zugehörigen sehr kleinen Ablenkungen eignen sich die kleinsten benutzten Potentiale nicht gut zu einer solchen willkürlichen Maasseinheit.

1.

Quadrantenladung	300		600		900		1200 El.	
Ablenkungen $s =$	7,3 7,3 7,2	7,6 7,5	30,6 30,4 30,2	30,0 29,6	69,8 69,2 68,6	67,0 66,4	127,6 126,4 125,2	120,0 118,6
Mittel	7,4		30,1		68,0		122,8 Sclth.	
berechnet	7,5		—		67,7		120,4 „	
Differenz	−0,1		—		+0,3		+2,4 „	

2.

Quadrantenladung	240		360		480		600		720 El.	
$s =$	6,1 6,0 6,0	6,0 5,9	13,6 13,5 13,4	13,3 13,3	24,4 24,2 24,0	23,4 23,2	38,1 37,9 37,7	36,9 36,5	53,3 53,8 53,6	51,7 50,8
Mittel	6,0		13,4		23,8		37,3		52,4 Sclth.	
berechnet	5,8		13,1		23,3		36,4		—	
Differenz	+0,2		+0,3		+0,5		+0,9		— „	

Quadrantenladung	840		960		1080		1200 El.	
$s =$	73,8 73,3 72,7	70,5 70,0	95,2 95,8 95,4	90,5 90,4	121,8 121,5 120,8	115,0 114,2	149,6 149,4 148,9	141,4 140,5
Mittel	71,8		93,0		118,0		145,1 Sclth.	
berechnet	71,3		93,2		117,9		145,6 „	
Differenz	+0,5		−0,2		+0,1		−0,5	

Die Beobachtungen zeigen die vollständige Brauchbarkeit der neuen Schaltungsweise für hohe Potentiale, da die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eine sehr befriedigende ist.

Ich gehe nunmehr zur Besprechung des zweiten, oben erwähnten Punktes über, der Erweiterung der Grenzen der nach diesem Verfahren möglichen Messungen durch Anwendung eines veränderlichen magnetischen Feldes.

Es ist zunächst daran zu erinnern, dass unter sonst gleichen Verhältnissen der durch ein bestimmtes Potential erzeugte Nadelausschlag durch die Grösse der auf die magnetisch armirte Nadel wirkenden magnetischen Directionskraft Δ bestimmt ist. Es kann ferner diese Directionskraft,

welche dem Producte der Momente des Nadelmagnetismus und der von aussen einwirkenden magnetischen Kraft proportional ist, durch Aendernng des einen oder des anderen oder auch beider Factoren abgeändert werden, und es ist endlich bekannt, dass — sofern die Horizontalcomponente des magnetischen Feldes für alle Nadelausschläge dieselbe Grösse behält, und so lange das Trägheitsmoment der Nadel nicht geändert wird — die Gleichung besteht:

$$\frac{\varDelta}{\varDelta_1} = \frac{t_1^2}{t^2},$$

wenn t und t_1 die Schwingungszeiten der Nadel innerhalb des homogenen magnetischen Feldes, welche den Directionskräften $\varDelta$ und $\varDelta_1$ entsprechen, bezeichnen. Es ist also die Directionskraft unter irgend welchen Verhältnissen durch die Schwingungsdauer der Nadel bestimmt, vorausgesetzt, dass das Trägheitsmoment derselben unverändert bleibt. Letzteres ist der Fall, wenn die Nadelmagnete stets dieselben bleiben, sodass eine etwaige Aenderung der Directionskraft nur durch eine veränderte Intensität des von aussen einwirkenden Magnetismus herbeigeführt wird. Wendet man nun, statt des Erdmagnetismus, ein künstliches magnetisches Feld an, so kann man statt der Aenderung des Momentes der äusseren Magnete die Entfernung derselben von den Nadelmagneten ändern, was ja gleichbedeutend ist.

Nun wurde oben nachgewiesen, dass für die Quadrantschaltung mit abgeleiteter Nadel, so lange das magnetische Feld dieselbe Insensität behält:

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{V^2}{V_1^2}$$

ist. Da ferner für den Fall, dass unter sonst unveränderten Verhältnissen nur diese Intensität geändert wird, die durch V_1 bewirkte Ablenkung σ in eine Ablenkung s_1 übergeht, welche durch die Gleichung:

$$\frac{s_1}{\sigma} = \frac{\varDelta}{\varDelta_1}$$

bestimmt ist, vorausgesetzt, dass die Torsion der Aufhängung der Nadel vernachlässigt werden kann, was bei starken mag-

netischen Directionskräften zulässig ist, so ergibt sich Folgendes:

Es sei den Electrometerquadranten, nachdem ein Potential V bei der Schwingungsdauer t die Ablenkung s bewirkte, ein Potential V_1 zugeführt worden, während gleichzeitig die Intensität des Magnetfeldes geändert wurde, sodass nunmehr die Schwingungsdauer t_1 besteht. Ohne die letztere Abänderung wäre die Ablenkung σ entstanden, jetzt entsteht:

$$s_1 = \sigma \frac{\Delta}{\Delta_1} = \sigma \frac{t_1^2}{t^2}.$$

Da nun ferner: $\sigma = s \frac{V_1^2}{V^2}$, so folgt:

$$s_1 = s \frac{V_1^2}{V^2} \cdot \frac{t_1^2}{t^2}, \qquad V_1 = V \frac{t}{t_1} \sqrt{\frac{s_1}{s}},$$

wo V, t und s, resp. V_1, t_1, s_1 zusammengehörige Werthe des Potentials, der Schwingungsdauer und der Nadelablenkung, resp. des Scalenausschlages sind. Diese Formel gestattet, Beobachtungen, die bei der Schwingungsdauer t angestellt werden, mit solchen zu combiniren, welche bei der Schwingungsdauer t_1 stattfinden.

Die Erweiterung des Umfanges der durch das armirte Electrometer möglich gemachten Messungen mit Hülfe der Aenderung des magnetischen Feldes ist eine sehr bedeutende. Beispielsweise konnte die Schwingungsdauer der abgeänderten Nadel des Edelmann'schen Instrumentes von 0,4—5,5 Secunden, also auf das 14-fache gesteigert werden. Durch Astasirung der Nadel kann natürlich die Schwingungsdauer noch bedeutend grösser gemacht werden (bis etwa 30″), sodass das Instrument auch den Vergleich schwacher Potentiale gestatten würde; indess treten dann die störenden magnetischen Localeinflüsse in so starker Weise hervor, dass die Arbeit unbequem und unsicher wird. Bei etwa 12″ Schwingungsdauer konnte noch beobachtet werden.

Die Brauchbarkeit der entwickelten Formel wurde durch zahlreiche Beobachtungen bestätigt. Dieselben konnten unter Benutzung der Batterie von 1200 Elementen (rot. 1000 Volt) leicht in ähnlicher Weise wie die früheren derart angestellt werden, dass irgend eine beliebige Zahl der Elemente bei

irgend einer Schwingungsdauer, sowie irgend eine andere Anzahl bei einer anderen Schwingungsdauer an die Quadranten gelegt und die Ablesungen beobachtet wurden; eins der benutzten Potentiale wurde dabei als unbekannt betrachtet und nach der Formel berechnet. Es hätte sich dann die angewendete Zahl der Elemente ergeben müssen. Indess sind hierbei von vornherein kleine Abweichungen zu erwarten, da erstens die electromotorische Kraft der einzelnen Elemente nicht gerade vollkommen gleich sein wird, und diese zweitens von einer Versuchsreihe zur anderen, namentlich wegen der kaum ganz zu vermeidenden Polarisation durch theilweise Entladung bei unvollkommener Isolation, nicht ganz constant bleibt. In der That zeigen die Beobachtungen derartige Abweichungen, die unter besonders ungünstigen Umständen 2—3 Proc. betragen können, meist aber 1 Proc. nicht erreichen. Die Schwingungszeiten wurden durch einen Taschenchronographen, welcher Fünftelsecunden zu markiren gestattet, und dessen Gang zu wiederholten malen durch Vergleich mit einer Normaluhr controlirt wurde, bestimmt; je nach der Schwingungsdauer wurden zur Feststellung derselben 2—3 mal 50—200 Schwingungen benutzt; die einzelnen Messungen zeigten fast ausnahmslos eine sehr gute Uebereinstimmung.

Im Nachstehenden theile ich einige Beobachtungen mit, gebe jedoch der Kürze wegen nur das Mittel aus den in der Regel gemachten 5—7 Ablesungen, wie aus den Zeitmessungen. Als Potentialeinheit ist hier der Bequemlichkeit wegen die der electromotorischen Kraft eines Wasserelementes ($V = 0{,}832$ Volt) entsprechende genommen.

Prüfung der Formel $V_1 = V \frac{t}{t_1} \sqrt{\frac{s_1}{s}}$.

(1) $V = 150$; $t = 5{,}49''$; $s = 46{,}6$ Scalenth.
$V_1 = 1200$; $t_1 = 0{,}662''$; $s_1 = 43{,}1$ „

$$V_1 = 150 \cdot \frac{5{,}49}{0{,}662} \sqrt{\frac{43{,}1}{46{,}6}} = 1197.$$

Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung:
$= -3 = -0{,}25$ Proc.

$$(2) \begin{cases} V = 60; \quad t = 9{,}37''; \quad s = 20{,}8 \text{ Scalenth.} \\ V_1 = 1200; \quad t_1 = 0{,}685''; \quad s_1 = 43{,}8 \quad \text{„} \\ V_1 = 60 \cdot \frac{9{,}37}{0{,}685} \sqrt{\frac{43{,}8}{20{,}8}} = 1191. \end{cases}$$

Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung:
$= -9 = -0{,}75$ Proc.

Die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung lassen bei dem Edelmann'schen Instrumente keine bestimmte Tendenz erkennen, da ihr Vorzeichen sowohl positiv wie negativ sein kann.

Die Versuche zeigen somit eine sehr befriedigende Bestätigung der Formel, wenigstens bis zu Spannungen von 1000 Volt. Eine Prüfung mit noch höheren Potentialen hätte die Herstellung weiterer Ladungsbatterien erfordert, die mir überflüssig schien, da (so lange nicht grössere Isolationsverluste eintreten) kein Grund vorhanden ist, anzunehmen, dass bei Anwendung höherer Potentiale und entsprechend grösserer magnetischer Directionskräfte die Formel einer Correction bedürfe.

Nachdem die obigen Resultate an einem Edelmann'schen Electrometer, welches in der beschriebenen Weise armirt war, erhalten worden waren, liess ich unter Benutzung der gemachten Erfahrungen ein lediglich für die beabsichtigten Messungen hoher Potentiale bestimmtes Instrument in der Werkstelle von H. Schwencke hierselbst anfertigen. Es wurde dabei beabsichtigt, erstens die Magnetarmatur in bequemer Weise mit dem Instrumente selbst zu verbinden, zweitens die magnetische Directionskraft in höherem Maasse zu steigern, als dies bei der bisherigen Einrichtung möglich war, und drittens ein möglichst grosses Isolationsvermögen des Instrumentes zu sichern. Die Beschreibung dieses Instrumentes findet sich in der ausführlicheren Arbeit, über welche diese Mittheilungen kurz berichten.

Hinsichtlich des möglichen Umfanges der an diesem Instrumente zulässigen Messungen bemerke ich, dass bei Benutzung nur eines Quadranten und bei maximaler Wir-

kung der Magnete diejenige Ladung, welche eine Ablenkung von 1 Scalentheil bei 1,5 m Abstand des Spiegels von der Scala bewirkt, etwa 650 Volts beträgt, sodass bei Benutzung einer Scala von beiderseits 250 Scalentheilen, welche, wie besondere Beobachtungen gezeigt haben, noch durchaus zulässig ist, Potentialdifferenzen bis zu 10000 Volts gemessen werden könnten. In Wirklichkeit jedoch kann das hergestellte Exemplar des Instrumentes seiner kleinen Dimensionen wegen nicht so weit benutzt werden, da die so hohen Potentialen zukommende Funkenschlagweite den Abstand der geladenen Quadranten und ihrer Zuleitungen von den übrigen zur Erde abgeleiteten Electrometertheilen übersteigt, sodass zwischen denselben Funkenentladungen auftreten. Die zulässige Potentialgrenze, innerhalb deren das angefertigte erste Instrument Messungen gestattet, beträgt aus diesem Grunde nur etwa 5000 Volts. Für die im Anfange dieser Mittheilungen besprochenen Zwecke reicht dies in manchen Fällen nicht aus, sodass die Herstellung eines für beträchtlich grössere Spannungen bestimmten Instrumentes in Angriff genommen wurde, über das ich seiner Zeit nähere Mittheilungen zu machen mir vorbehalte.

Im übrigen zeigen die an dem neuen Instrumente bereits in grosser Zahl ausgeführten Messungen die grosse Zuverlässigkeit und Genauigkeit der angewendeten Methode. Es möge noch bemerkt werden, dass dasselbe nach erfolgter Veröffentlichung noch eine wesentliche Verbesserung durch Anbringen einer Glycerindämpfung erfahren hat, welche — ohne die Möglichkeit der Feststellung der Schwingungsdauer der ungedämpft schwingenden Nadel zu beeinträchtigen — die Ausschläge derselben während der Arbeit fast völlig aperiodisch macht.

Hamburg, Phys. Staatslabor., im Februar 1888.

IV. *Ueber Osmose durch Niederschlagsmembranen;* *von G. Tammann.*

(Hierzu Taf. II Fig. 3 I—IV u. 4.)

Trennt eine Niederschlagsmembran[1]) eine Lösung von ihrem Lösungsmittel, und vermag der gelöste Stoff die Niederschlagsmembran nicht zu durchdringen, so möge die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Membran hindurch strömende Menge des Lösungsmittels als der osmotische Coëfficient der Lösung bezeichnet werden. Falls bei der Versuchstemperatur der gelöste Stoff keine Dampfspannung besitzt, so ist für eine und dieselbe Membran der osmotische Coëfficient direct proportional den Spannkraftserniedrigungen der verschiedenen Lösungen.

Verändert man auf irgend welche Weise die Structur der trennenden Membran, so wird der osmotische Coëfficient verändert. Der osmotische Coëfficient steht in Beziehung sowohl zu der Concentration der Lösung, als auch zu den Eigenschaften der trennenden Wand.

Da die Niederschlagsmembranen ihre Eigenschaften leicht verändern, so ergibt die Bestimmung der osmotischen Coëfficienten nach der Versuchsanordnung von Pfeffer[2]) variable Resultate. In der That konnte ich bei Benutzung jener Versuchsanordnung aus diesen und anderen Gründen die Proportionalität zwischen den Coëfficienten und den Dampfspannungserniedrigungen nicht genügend feststellen.[3])

Aus der Proportionalität zwischen den osmotischen Coëfficienten (ω_1, ω_2) und den Spannkraftserniedrigungen ($T—T_1$, $T—T_2$) folgt, dass Lösungen, denen gleiche osmotische Coëfficienten zukommen, gleiche Dampfspannungen besitzen. Sind die osmotischen Coëfficienten proportional den Spannkraftserniedrigungen, so gelten die Gleichungen:

$$\omega_1 = c(T - T_1); \; \omega_2 = c(T - T_2),$$
$$\omega_1 - \omega_2 = c(T_2 - T_1), \text{ ist } \omega_1 = \omega_2, \text{ so wird } T_1 = T_2.$$

---

1) M. Traube, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1867. p. 87.

2) W Pfeffer, Osmotische Untersuchungen 1877. p. 15.

3) G. Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg (7) 35. Nr. 9. p. 168—172. 1887.

Während ich diesen Satz durch Experimente zu stützen suchte, hat vor kurzem van t'Hoff[1]) auf thermodynamischem Wege bewiesen, dass zwischen Lösungen gleicher Dampfspannungen keine Osmose eintritt.

Im Folgenden werde ich zuerst eine Methode zur Bestimmung derjenigen Lösungen, zwischen denen keine Osmose stattfindet, die wir isosmotisch nennen, beschreiben, und dann den Nachweis liefern, dass isosmotische Lösungen nicht flüchtiger Stoffe gleiche Dampfspannungen besitzen.

Schichtet man die wässerigen Lösungen zweier Membranogene so übereinander, dass die Lösung, der eine geringere Dampfspannung zukommt, die andere Lösung überlagert, so wird ein Theil des Wassers der unteren Lösung durch die scheidende Membran der oberen Lösung zugeführt. Durch diesen Wanderungsprocess werden die an der unteren Seite der Membran anliegenden Lösungsschichten concentrirt, hierdurch specifisch schwerer und sinken zu Boden. Sind die Unterschiede in den Dampfspannungen beider Lösungen bedeutend, so sieht man schon mit unbewaffnetem Auge, dass die untere Lösung von stärker lichtbrechenden, sich senkenden Streifen (Schlieren) durchzogen wird.

Gelingt es, geringe, durch den osmotischen Strom bedingte Concentrationsstörungen sichtbar zu machen, so hätte man die Lösung niederer Dampfspannung so lange zu verdünnen, bis sie der anderen Lösung weder Wasser entzieht, noch abgibt. Zu diesem Zwecke kann jeder Apparat, der zur Constatirung geringer Unterschiede in den Brechungsexponenten eines nicht homogenen Mediums dient, gebraucht werden. Töpler's[2]) Schlierenapparat und Jamin's[3]) Interferentialrefractor genügen beide den gestellten Bedingungen.

Mir stand durch die Güte des Hrn. Prof. Dr. Arthur v. Oettingen ein improvisirter Schlierenapparat zur Verfügung, mit dessen Hülfe ich die im Folgenden mitgetheilten Titrationen isosmotischer Lösungen ausführte.

---

1) J. H. van t'Hoff, Zeitschr. für phys. Chemie. **1.** p. 493. 1887.

2) A. Töpler, Pogg. Ann. **131.** p. 33. 1867.

3) Jamin, Compt. rend. **43.** p. 1191. 1856.

Bringt man in einen planparallelen Glastrog die wässerige Lösung eines Membranogens, stellt dann den Trog zwischen die Linse und den Beleuchtungsspalt des Schlierenapparates und gibt durch Parallelverschiebung des Schirmes vor dem Fernrohr dem Bilde des Troges ein gleichförmiges Halbdunkel, so beobachtet man beim Eintropfen der Lösung des anderen Membranogens folgende Bilder.

Besitzt die von der Membran eingeschlossene Lösung eine geringere Dampfspannung als die die Zelle umgebende Lösung, so geht der osmotische Strom in die Zelle. Die Aussenlösung concentrirt sich, und man sieht auf halbdunklem Grunde einen dunklen Streifen zu Boden fliessen (Bild I). Der obere Rand der Zelle erscheint von einem hellen Streifen umgeben. Doch sind auch diese heller schattirten Schichten concentrirter als die halbdunkel erscheinende Lösung. Die verschiedene Schattirung der Schlierenbilder ist eine Eigenthümlichkeit der Methode von Töpler. Bricht eine Schliere das Licht stärker als die Umgebung, so erscheinen die der Bewegungsrichtung des Diaphragmas entgegengerichteter Partien ihres Bildes heller, die gleichgerichteten dunkler als die halbdunkle Umgebung.

Bringt man wiederum einen Tropfen der jetzt verdünnten Lösung in den Trog, so beobachtet man eine schwächere Ausbildung der Eigenthümlichkeiten des Bildes I und ein langsameres Herabsinken der concentrirten Lösungsschichten. Bei fortgesetztem Verdünnen der Lösung erblickt man das Bild II, die stärker lichtbrechenden Schichten senken sich auch im Verlauf mehrerer Minuten nicht mehr herab.

Setzt man nun die Verdünnung der Lösung weiter fort, bildet wieder eine Zelle, so gewahrt man das Negativ des vorigen Bildes, das Bild III; die die Zelle umschliessenden Schichten sind jetzt verdünnter als ihre Umgebung. Schliesslich, verdünnt man die Lösung noch stärker, so sieht man bei der Zellbildung die dunkel erscheinenden, specifisch leichteren Streifen der verdünnten Lösung sich erheben (Bild IV).

Die isosmotische Concentration der eingetropften Lösung liegt offenbar zwischen den Concentrationen, die den Bildern II und III entsprechen.

Beim Verdünnen der einzutropfenden Lösung wurden 2 ccm derselben so lange verdünnt, bis die Umkehr in der Schattirung des Bildes II zu erwarten war. Dann fügte man bei concentrirten Lösungen 0,05 ccm, bei verdünnteren 0,1 ccm Wasser zur Lösung, bildete im Troge eine Zelle und beobachtete dieselbe. Trat der Wechsel in der Schattirung des Bildes ein, so nahm man aus den entsprechenden Concentrationen das Mittel. Demnach beträgt der Titrationsfehler für die höchsten der angegebenen isosmotischen Concentrationen 3 Proc., für die mittleren 1 Proc. ihres Werthes. Eine grössere Genauigkeit bei der Feststellung isosmotischer Concentrationen besonders concentrirter Lösungen lässt sich ohne besondere Mühe erreichen. Bei maassgebenden Bestimmungen wäre auf die Gleichheit der Temperatur zu achten. Die vorliegenden Titrationen wurden zwischen 14—20° C. ausgeführt.

Was die Wahl der zu benutzenden Membranen betrifft, so hat man vor allem zu beachten, dass dieselben genügend dünn seien. Bringt man die Lösungen zweier Salze, die durch doppelte Wahlverwandtschaft einen unlöslichen Stoff bilden, zusammen, so beobachtet man in sehr vielen Fällen die Bildung einer anfangs durchscheinenden, sich bald verdickenden Haut. In diesem Falle ist eine Membran zu den hier in Frage kommenden Versuchen nicht zu brauchen. Am besten ist es, die zu verwendende Haut und ihre Bildung mit dem Schlierenapparate zu prüfen.

Erscheint die Zelle durchscheinend, und erblickt man nach der Bildung der Zelle beim Wechsel der beiden Lösungen einmal das Bild I, das andere mal das Bild IV, so ist die Membran zu vorliegenden Versuchen zu brauchen.

Bringt man die Lösung eines Chlorides oder Sulfates eines schweren Metalles mit der Lösung einer Base eines kohlen-, phosphor-, pyrophosphor- oder kieselsauren Salzes in Berührung, so sind die Zellen zuerst immer von einem hellen, leuchtenden Rande umgeben. Diese specifisch leichteren Lösungsschichten erheben sich bald, das Bild ähnelt dem Bilde IV. Die Zellwand wird bald undurchsichtig, und unter Umständen wird der leuchtende Rand schwächer, um schliess-

lich zu verschwinden; es verwandelt sich das Bild IV in das Bild I. Offenbar dauert in diesem Falle die Reaction beider Lösungen, trotz der Membranbildung, weiter fort. Die grosse Mehrzahl der Membranen ist für ihre Membranogene permeabel.

Trotzdem ich viele Niederschlagsmembranen untersucht habe, ist es mir nicht gelungen, mehr als zwei zu folgenden Versuchen geeignete Niederschlagsmembranen zu finden. Diese Membranen bestehen aus Ferrocyanzink und Ferrocyankupfer. Sie entstehen bei der Berührung von Zink- oder Kupfersalzlösungen mit Ferrocyankaliumlösungen.

Tropft man eine Ferrocyankaliumlösung in eine Zink- oder Kupfersalzlösung, so beobachtet man bei der Zellbildung mit immer verdünnteren Ferrocyankaliumlösungen die normale Aufeinanderfolge der Bilder I, II, III und IV. Tropft man umgekehrt die Kupfer- oder Zinksalzlösungen in eine Lösung von Ferrocyankalium, so erblickt man häufig eine anormale Aufeinanderfolge der Bilder.

Nur bei der Combination von Kupfersulfat- und Ferrocyankaliumlösungen ist es gleichgültig, welche Lösung von der Membran umschlossen wird. Die Aufeinanderfolge der Bilder bleibt in beiden Fällen normal.

Bildet man dagegen mit successiv verdünnten Lösungen von Kupferchlorid oder -nitrat Zellen in einer Ferrocyankaliumlösung, so gewahrt man erst das Bild I, dann das Bild II und schliesslich das Bild III. Doch dieses verwandelt sich bald in das Bild II, und man muss die Kupferchlorid- oder -nitratlösung noch ein wenig verdünnen, damit das Bild III dauernd beobachtet werden kann. Verdünnt man die genannten Lösungen, bis der osmotische Strom dauernd aus der Zelle tritt, bis die helle die Zelle am unteren Rande umgebende Schattirung nicht mehr verschwindet, so stimmen die isosmotischen Concentrationen mit denen überein, die man beim Eintreffen einer Ferrocyankaliumlösung in die genannten Lösungen erhält.

Tropft man die Lösungen von Zinkchlorid oder -nitrat in eine Ferrocyankaliumlösung, so erblickt man bei einer gewissen Verdünnung jener Lösungen die Zelle, umgeben von

einer hellen Schattirung. Doch bald verschwindet diese, und das Bild III verwandelt sich in das Bild I. Man kann jene Lösungen noch stark verdünnen; immer und immer wieder, wenn auch in immer längerer Zeitdauer, ändert der osmotische Strom seine Richtung. Denselben, nur nicht so beharrlich auftretenden Wechsel der osmotischen Stromrichtung beobachtet man, wenn die Zelle eine Zinksulfatlösung enthält. Die Concentrationen der Zinksulfatlösungen, bei denen die helle Schattirung am unteren Rande der Zelle eben sichtbar wird, stimmen mit den isosmotischen Concentrationen, bestimmt durch Eintropfen der Ferrocyankaliumlösung, vollkommen überein.

Die nach diesen beiden Methoden bestimmten isosmotischen Concentrationen der Zinkchlorid- und -nitratlösungen stimmen nicht vollständig überein.

Eine Erklärung der geschilderten anormalen Erscheinungen ist mir nicht gelungen. Doch theile ich einige Beobachtungen und Ueberlegungen mit, die bei der Erklärung jener Phänomene zu berücksichtigen wären.

1. Die Lösungen von Ferrocyankalium lösen Ferrocyanzink. Sind die Dampfspannungen dieser Lösungen grösser, als die der reinen Ferrocyankaliumlösungen, so wäre ein Theil der anormalen Erscheinungen verständlich.

2. Von den löslichen Reactionsproducten der genannten Salze und Ferrocyankalium vermögen Chlorkalium und Kaliumnitrat die Membranen von Ferrocyankupfer und -zink zu durchdringen. Für Kaliumsulfat sind jene Membranen impermeabel.

3. Gleich nach der Bildung einer Niederschlagsmembran sind die beiden der Membran anliegenden Lösungsschichten offenbar frei von den Membranogenen, sie enthalten nur das lösliche Reactionsproduct. Die Dicke jener beiden Schichten ist verschieden. Man kann die relative Dicke der einen Schicht in Bezug auf die andere aus der Concentration der sich berührenden Lösungen und der Reactionsgleichung der Membranogene ableiten. Aber die Concentration jener Schichten, kurz der ganze Vorgang bei der Membranbildung bleibt unbekannt.

Um das Versuchsmaterial besser zu übersehen, habe ich alle Versuche graphisch dargestellt. Auf Fig. 4 sind die isosmotischen Curven construirt. Als Ordinaten dienten immer die Molecularconcentrationen der Ferrocyankaliumlösungen, als Abscissen die Molecularconcentrationen der Lösungen jener Salze, mit deren Formel die Curven bezeichnet sind. Jeder Theilstrich auf den Ordinaten oder Abscissenaxe entspricht einem Grammmolecül, gelöst in 100 000 g Wasser. Die mit einem Kreuz bezeichneten Punkte deuten an, dass die Zellen die Ferrocyankaliumlösung enthalten; die von Kreisen umschlossenen Kreuze erinnern daran, dass die Ferrocyankaliumlösung die Zelle umgab.

Ist die Voraussetzung, dass Lösungen von gleichen osmotischen Coëfficienten gleiche Dampfspannungen zukommen, richtig, so müssen die Curven isosmotischer Concentrationen mit den analog construirten Curven gleicher Dampfspannungen, den in Fig. 4 punctirt gezeichneten Curven, zusammenfallen. In der That coïncidiren jene Curven.

In den folgenden Tabellen sind die Molecularconcentrationen (*n*), die Anzahl der in 1000 g Wasser gelösten Grammmolecüle und die Mengen (*m*) des in 100 Theilen Wasser gelösten wasserfreien Salzes für isosmotische Lösungen angegeben. Die Concentrationen der die Zellen umgebenden Lösungen stehen links, rechts die der von den Zellen eingeschlossenen Lösungen.

1.

$CuSO_4$		$4KCyFeCy_2$	
m	*n*	*m*	*n*
13,43	0,842	11,59	0,313
10,77	0,675	8,88	0,240
5,41	0,339	4,34	0,117
3,25	0,204	2,93	0,079
2,71	0,170	2,45	0,066
1,50	0,094	1,34	0,036
0,78	0,049	0,85	0,023

2.

$4KCyFeCy_2$		$CuSO_4$	
m	*n*	*m*	*n*
11,77	0,318	13,89	0,871
10,77	0,291	12,80	0,802
7,58	0,205	9,30	0,583
5,46	0,148	7,10	0,445
3,17	0,086	4,32	0,271
1,72	0,047	2,32	0,145
0,90	0,024	1,01	0,063

3.

$Cu(CH_3COO)_2$		$4KCyFeCy_2$	
m	*n*	*m*	*n*
6,14	0,338	7,52	0,203
4,36	0,240	5,45	0,147
3,03	0,167	4,00	0,108
2,01	0,111	2,72	0,074
1,00	0,055	1,45	0,039

4.

$4KCyFeCy_2$		$Cu(CH_3COO)_2$	
m	*n*	*m*	*n*
5,94	0,161	4,44	0,245
3,53	0,096	2,63	0,145
1,60	0,043	1,17	0,064
0,83	0,023	0,83	0,046

Bringt man concentrirtere Lösungen von Kupferacetat und Ferrocyankalium zusammen, so beobachtet man sowohl bei der Combination 3, als auch bei der Combination 4 eine anormale Aufeinanderfolge der Bilder.

Bei den in den Tabellen 7 und 10 verzeichneten Concentrationen wird beim Verdünnen der Kupferchlorid- oder Kupfernitratlösungen das erste Auftreten der hellen Schattirung am unteren Rande der Zelle beobachtet. Um die isosmotischen Concentrationen (Tabelle 6 und 9) zu erhalten, wurden die Kupferchlorid- oder Nitratlösungen so lange verdünnt, bis jene Schattirung dauernd sichtbar blieb.

5.

$CuCl_2$		$4KCyFeCy_2$	
m	*n*	*m*	*n*
6,39	0,476	18,96	0,512
5,09	0,379	14,68	0,397
4,20	0,313	11,82	0,319
3,17	0,236	8,50	0,230
2,11	0,157	5,39	0,146
1,27	0,094	3,20	0,086
0,58	0,043	1,22	0,033

6.

$4KCyFeCy_2$		$CuCl_2$	
m	*n*	*m*	*n*
17,09	0,462	5,80	0,432
14,10	0,381	5,02	0,374
10,45	0,283	3,92	0,292
6,88	0,186	2,76	0,206
4,10	0,111	1,73	0,129
1,85	0,050	0,87	0,065

7.

$4KCyFeCy_2$		$CuCl_2$	
m	*n*	*m*	*n*
12,20	0,330	5,15	0,384
10,70	0,289	4,63	0,345
9,03	0,244	3,49	0,260
5,94	0,161	2,44	0,182
3,53	0,096	1,51	0,112
1,60	0,043	0,73	0,054
0,83	0,023	0,47	0,035

8.

$Cu(NO_3)_2$		$4KCyFeCy_2$	
m	*n*	*m*	*n*
10,38	0,554	21,67	0,586
8,24	0,439	16,25	0,439
6,83	0,364	13,00	0,351
5,10	0,272	9,28	0,251
3,46	0,185	5,87	0,158
2,02	0,108	3,27	0,088
0,92	0,049	1,39	0,038

9.

$4KCyFeCy_2$		$Cu(NO_3)_2$	
m	*n*	*m*	*h*
17,09	0,462	8,85	0,472
14,10	0,381	7,46	0,398
10,45	0,283	5,75	0,307
6,88	0,186	4,09	0,218
4,10	0,111	2,42	0,129
1,85	0,050	1,29	0,069

10.

$4KCyFeCy_2$		$Cu(NO_3)_2$	
m	*n*	*m*	*n*
12,20	0,330	7,78	0,415
10,70	0,289	6,74	0,360
9,03	0,244	5,19	0,277
5,94	0,161	3,48	0,186
3,53	0,096	2,25	0,120
1,60	0,043	1,05	0,056
0,83	0,023	0,71	0,038

---

11. $ZnSO_4$		$4KCyFeCy_2$	
m	*n*	*m*	*n*
20,60	1,280	20,30	0,549
16,46	1,023	15,15	0,410
13,70	0,851	12,18	0,329
10,26	0,638	8,65	0,234
6,84	0,425	5,75	0,155
4,27	0,266	3,64	0,126
1,87	0,101	2,24	0,061

12. $4KCyFeCy_2$		$ZnSO_4$	
m	*n*	*m*	*n*
17,09	0,462	18,32	1,139
14,10	0,381	15,50	0,963
10,45	0,282	12,65	0,786
6,89	0,186	8,65	0,538
4,10	0,111	5,55	0,345

13. $ZnCl_2$		$4KCyFeCy_2$	
m	*n*	*m*	*n*
5,97	0,440	17,52	0,473
4,47	0,329	13,02	0,352
2,97	0,219	8,00	0,216
1,78	0,131	4,68	0,127
0,81	0,060	2,60	0,070

14 $4KCyFeCu_2$		$ZnCl_2$	
m	*n*	*m*	*n*
21,70	0,586	7,63	0,563
17,09	0.462	6,07	0,447
14,10	0,381	5,04	0,371
10,45	0,282	3,93	0,290
6,89	0,186	2,86	0,211
4,10	0,111	1,80	0,133

15. $Zn(NO_3)_2$		$4KCyFeCy_2$	
m	*n*	*m*	*n*
9,13	0,483	21,50	0,581
7,59	0,401	16,72	0,451
5,67	0,300	12,70	0,343
3,77	0,199	7,67	0,207
2,26	0,119	4,27	0,115

16. $4KCyFeCy_2$		$Zn(NO_3)_2$	
m	*n*	*m*	*n*
21,70	0,586	9,67	0,512
17,09	0,462	8,02	0,424
14,10	0,381	6,68	0,353
10,45	0,283	5,30	0,280
6,88	0,186	3,90	0,206
4,10	0,111	2,65	0,140

Es folgen die Molecularconcentrationen der Lösungen gleicher Dampfspannungen (T_1), welche ich der graphischen Darstellung meiner früheren [1]) Messungen bei 100° C. entnehme.

T_1	n $4KCyFeCy_2$,	n $CuSO_4$,	n $ZnSO_4$,	n $Zn(NO_3)_2$
755	0,15	0,47	0,45	0,15
750	0,31	0,81	0,88	0,31
745	0,45	1,19	1,55	0,45
740	0,59	1,65	1,88	0,55

Löst man in der Lösung des einen Membranogens (A) einen Stoff (X), der auf jenen nicht reagirt, so kann man für jene Lösung zweier Stoffe die isosmotischen Concentrationen der Lösung des anderen Membranogens (B) finden. Darf man annehmen, dass sich die Spannkraftserniedrigungen der Lösungen beider Stoffe als Summe der Spannkraftserniedrigungen jedes einzelnen Stoffes gelöst in derselben Quantität des Lösungsmittels betrachten lassen, so gibt die Beziehung

1) G. Tammann, Mém. l'Acad. de St. Pétersbourg (7) **35.** Nr. 9. Tafel III u. IV.

$n_A + n_X = n_B$, und man erhält die bekannte isosmotische Concentration $n_X = n_B - n_A$.

Fügt man zu der Lösung, die den Stoff (X) und das Membranogen (A) enthält, die Lösung des anderen Membranogens, so bildet sich bei genügendem Zusatz des Stoffes (A) eine durchsichtige, elastische Membran; sonst tritt eine stärkere Fällung ein, die Membran ist undurchsichtig und leicht zerreissbar. Um die Bildung der normalen Membran zu erzielen, muss man concentrirten Lösungen des Stoffes (X) grössere Mengen des Membranogens (A) zusetzen, als verdünnten Lösungen.

Bei gleichen Molecularconcentrationen der Lösungen organischer Stoffe braucht man zur Bildung der normalen Membran einen geringeren Zusatz des Membranogens (A), als bei den anorganischen Salzen ($(NH_4)_2SO_4$, KCl, $BaCl_2$).

Der osmotische Strom durchdringt die undurchsichtige Membran, wenn auch langsamer als die durchsichtige. Zur Bestimmung der isosmotischen Concentrationen ist die anormale Haut nicht zu brauchen, da bei ihrer Bildung zu bedeutende Mengen der Membranogene in Reaction treten. Die Bilder der nicht durchscheinenden Zellen erinnern an die der schon früher beschriebenen unbrauchbaren Zellen. Man kann unter Umständen gleichzeitig, sowohl verdünntere Lösungsschichten sich erheben, als auch concentrirtere sich senken sehen. Immer, wie auch die Concentrationen der die Membran bildenden Lösungen gewählt sind, ist im Anfangsstadium die Zelle von einem leuchtenden Rande verdünnterer Lösungsschichten umgeben.

Zur Feststellung der mitzutheilenden isosmotischen Concentrationen sind nur Lösungen, die normale Häute bilden, benutzt worden. Die Ferrocyankaliumlösung war von der Zellwand umschlossen, die Kupfer- oder Zinksalzlösung enthielt den zugesetzten Stoff, dessen isosmotische Concentration zu bestimmen war. Vermochte der zugesetzte Stoff (X) die Zellwand nicht zu durchdringen, so wurde immer die normale Reihenfolge der Bilder I, II, III und IV beobachtet. War die Wand für den Stoff (X) permeabel, so erblickt man bei einer gewissen Concentration der Ferrocyankaliumlösung die

Zelle am unteren Rande umgeben von einer hellen Schattirung, doch bald ändert sich dieses Bild, eine dunkle Schattirung drängt die helle vom Rande der Zelle ab. Das Bild III verwandelt sich schnell in das Bild II und schliesslich in das Bild I.

Setzt man die Verdünnung der Ferrocyankaliumlösung weiter fort, so tritt auf immer längere Zeit die helle Schattirung am unteren Rande der Zelle auf, um schliesslich doch von der Membran durch eine dunkle Schattirung verdrängt zu werden. Durchdringt der zugesetzte Stoff die Membran, so wird der osmotische Coëfficient des Zellinhaltes vergrössert und der der die Zelle umgebenden Lösungsschichten verringert, infolge dessen tritt nothwendigerweise ein Richtungswechsel des osmotischen Stromes ein. Offenbar wird die dunkle Schattirung so lange immer und immer wieder auftreten, bis die Ferrocyankaliumlösung der zur Lösung des Stoffes (X) verwandten Kupfer- oder Zinksulfatlösung isosmotisch wird. Aus diesen Gründen wurde bei den folgenden Titrationen als Indicator das erste Auftreten der hellen Schattirung gewählt.

Um das Verhalten des der Kupfersulfatlösung zugefügten Stoffes (X) zur Membran zu untersuchen, schichtete ich diese über eine Ferrocyankaliumlösung im Scheidetrichter. Der osmotische Strom ging immer von der Ferrocyankaliumlösung zur Kupferlösung, was man mit blossem Auge an den sich senkenden Streifen concentrirterer Ferrocyankaliumlösung leicht beurtheilen kann. Vermag der Stoff (X) die Membran nicht zu durchdringen, so sieht man die in der Ferrocyankaliumlösung sich senkenden Streifen längere Zeit, als wenn der Stoff die Membran durchdringt. Im letzteren Falle bildet sich bei den untersuchten Substanzen bald eine specifisch leichtere Schicht, deren osmotischer Coëfficient den der über der Membran lagernden Lösungsschichten übertrifft. Nachdem die Osmose 5—10 Minuten gewährt hatte, wurde aus dem Scheidetrichter ein Theil der Ferrocyankaliumlösung zur Prüfung entnommen.

1) Folgende Stoffe vermögen auch gegen die Richtung des osmotischen Stromes die Ferrocyankupfermembran zu

durchdringen: Chlorkalium, Kaliumnitrat, Harnstoff, Aethylalkohol, Aethyläther, Propylalkohol und Aethylacetat.

2) Für folgende Stoffe ist die Ferrocyankupfermembran gegen die Richtung des osmotischen Stromes impermeabel.: Chlorbarium, Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat, Rohrzucker, Traubenzucker, Salicin, Isobutylalkohol und Chloralhydrat.

Bei der Bestimmung der isosmotischen Concentrationen wurde bei allen Stoffen der ersten Gruppe der beschriebene Wechsel der osmotischen Stromrichtung, bei den der zweiten Gruppe die normale Reihenfolge der Bilder beobachtet.

Da das erste Auftreten der die Zelle am unteren Rande umgebenden hellen Schattirung nicht ganz leicht zu beobachten ist, so sind bei den die Membran schnell durchdringenden Stoffen (siehe Aethylalkohol) grössere Fehler in der Bestimmung isosmotischer Lösung gemacht worden.

In den folgenden Tabellen sind die Concentrationen der Lösungen, die ein Membranogen und einen indifferenten Stoff enthalten, ferner die Concentrationen (n_B) der diesen Lösungen isosmotischen Ferrocyankaliumlösungen verzeichnet. Aus den schon mitgetheilten Tabellen sind die den Lösungen des Membranogens (A) isosmotischen Concentrationen (n_A) der Ferrocyankaliumlösungen zu entnehmen. Subtrahirt man diese Concentrationen von denen in der Spalte (n_B), so erhält man die in der Spalte (n_X), die den Lösungen des indifferenten Stoffes isosmotischen Concentrationen der Ferrocyankaliumlösungen.

1. $MgSO_4 + CuSO_4 = 4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,70	0,058	2,00	0,125	2,53	0,068	0,049	0,019
1,90	0,159	1,98	0,124	3,85	0,104	0,049	0,055
2,36	0,196	1,97	0,123	4,44	0,120	0,048	0,072
3,70	0,309	1,94	0,122	6,12	0,165	0,048	0,117
6,26	0,522	3,65	0,229	10,74	0,290	0,085	0,205

2. $MgSO_4 + CuSO_4 = 4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,94	0,078	2,96	0,185	3,63	0,098	0,070	0,028
1,65	0,138	2,92	0,184	4,42	0,119	0,070	0,049
3,31	0,275	2,87	0,181	6,41	0,173	0,069	0,104
4,79	0,399	2,84	0,178	8,15	0,220	0,068	0,152
6,40	0,534	2,80	0,175	10,46	0,283	0,067	0,216
8,14	0,678	2,75	0,172	13,20	0,357	0,066	0,291

3. $MgSO_4 + ZnSO_4 = 4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
1,03	0,086	3,35	0,210	4,00	0,108	0,080	0,028
2,26	0,188	3,31	0,207	5,35	0,145	0,080	0,065
3,14	0,262	3,27	0,205	6,51	0,176	0,080	0,096
4,48	0,373	3,23	0,202	8,22	0,222	0,079	0,143
5,00	0,417	3,21	0,201	8,84	0,239	0,078	0,161
5,79	0,483	3,19	0,200	9,85	0,266	0,078	0,188

In der graphischen Darstellung sind die Concentrationen der Versuchsreihen 1 und 2 mit Kreuzen, die der Versuchsreihe 3 mit umzogenen Kreuzen bezeichnet. Alle diese Punkte bilden einen Curvenzug. Weder die Menge des Membranogens (*A*), noch die Natur der halbdurchsichtigen Wand, die einmal aus Ferrocyankupfer, das andere mal aus Ferrocyanzink besteht, ist auf das osmotische Gleichgewicht von Einfluss.

4. Rohrzucker + $CuSO_4 = 4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
1,10	0,032	2,97	0,186	3,07	0,083	0,070	0,013
2,32	0,068	—	—	3,56	0,096	—	0,027
3,74	0,109	—	—	4,26	0,115	—	0,045
6,63	0,194	—	—	5,54	0,150	—	0,080
7,81	0,228	—	—	6,04	0,163	—	0,093
12,75	0,373	—	—	8,47	0,229	—	0,159

5. Rohrzucker + $ZnSO_4 = 4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
1,19	0,035	2,26	0,141	2,77	0,075	0,063	0,012
2,30	0,067	—	—	3,15	0,085	—	0,023
5,02	0,147	—	—	4,24	0,115	—	0,052
8,46	0,248	—	—	5,92	0,160	—	0,097
11,91	0,348	—	—	7,55	0,204	—	0,141

6. Salicin + $CuSO_4 = 4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,23	0,008	2,97	0,186	2,79	0,075	0,070	0,005
0,86	0,030	—	—	2,98	0,081	0,070	0,011
1,43	0,050	—	—	3,38	0,091	0,070	0,021
2,02	0,071	—	—	3,72	0,101	—	0,031
3,70	0,130	—	—	4,71	0,127	—	0,057

7. Salicin + $ZnSO_4 = 4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,46	0,016	2,26	0,141	2,49	0,067	0,063	0,004
1,20	0,042	—	—	2,80	0,076	—	0,013
2,17	0,076	—	—	3,20	0,087	—	0,024
4,21	0,147	—	—	4,23	0,114	—	0,051

8. Aethylalkohol + $CuSO_4$ = $KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,33	0,071	2,97	0,186	3,49	0,094	0,070	0,024
0,65	0,142	—	—	4,90	0,132	—	0,062
1,30	0,284	—	—	7,77	0,210	—	0,140
2,61	0,567	—	—	10,12	0,273	—	0,203
3,91	0,850	—	—	15,52	0,419	—	0,349
5,21	1,132	—	—	18,33	0,495	—	0,425

9. Harnstoff + $CuSO_4$ = $4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,96	0,160	2,97	0,186	6,14	0,166	0,070	0,096
1,86	0,309	—	—	9,19	0,248	—	0,178
2,90	0,483	—	—	11,54	0,312	—	0,242
4,54	0,756	—	—	16,14	0,436	—	0,366
6,90	1,150	—	—	21,70	0,586	—	0,516

10. Propylalkohol + $CuSO_4$ = $4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,27	0,045	2,97	0,186	3,30	0,089	0,070	0,019
0,68	0,113	—	—	4,37	0,118	—	0,048
1,35	0,225	—	—	6,57	0,178	—	0,108
2,71	0,451	—	—	10,36	0,280	—	0,210
4,06	0,677	—	—	13,83	0,374	—	0,304
5,42	0,903	—	—	16,81	0,454	—	0,384

11. Aethyläther + $CuSO_4$ = $4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,73	0,10	2,97	0,186	3,3	0,09	0,07	0,02
1,22	0,17	—	—	6,0	0,16	—	0,09

12. Isobutylalkohol + $CuSO_4$ = $4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,27	0,036	2,97	0,186	3,19	0,086	0,070	0,016
0,67	0,090	—	—	4,17	0,113	—	0,043
1,33	0,180	—	—	5,54	0,150	—	0,080
2,67	0,361	—	—	8,79	0,238	—	0,168
4,00	0,541	—	—	11,88	0,321	—	0,251
5,34	0,721	—	—	14,52	0,392	—	0,322

13. Aethylacetat + $CuSO_4$ = $4KCyFeCy_2$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,75	0,085	2,97	0,186	3,97	0,107	0,070	0,037
1,50	0,171	—	—	5,47	0,148	—	0,078
2,25	0,256	—	—	6,85	0,185	—	0,115
3,00	0,341	—	—	8,86	0,239	—	0,169
4,50	0,512	—	—	11,68	0,316	—	0,246

14. Chloralhydrat + $CuSO_4 = 4\,KCyFeCy_2$.

m	*n*	*m*	*n*	*m*	n_B	n_A	n_X
1,02	0,062	2,97	0,186	3,58	0,097	0,070	0,027
3,07	0,185	—	—	5,56	0,150	—	0,080
5,89	0,356	—	—	8,65	0,234	—	0,164
9,36	0,567	—	—	12,35	0,334	—	0,264
13,00	0,787	—	—	16,14	0,436	—	0,366
15,11	0,915	—	—	18,33	0,495	—	0,425

15. $(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 = 4\,KCyFeCy_2$.

m	*n*	*m*	*n*	*m*	n_B	n_A	n_X
0,67	0,050	2,97	0,186	3,94	0,106	0,070	0,036
1,02	0,077	—	—	4,73	0,128	0,070	0,058
1,73	0,131	—	—	6,47	0,175	0,070	0,105
2,70	0,204	—	—	8,33	0,225	0,070	0,155
4,76	0,360	5,12	0,321	14,95	0,404	0,112	0,292

Es folgen die Molecularconcentrationen der Lösungen gleicher Dampfspannungen (T_1):

$t = 100^0$ C.	T_1	$n\,4KCy\,FeCy_2$	$n\,MgSO_4$	$n\,(NH_4)_2SO_4$	*n* Salicin
	755	0,15	0,40	0,25	0,39
	750	0,31	0,80	0,47	0,87
	745	0,45	1,29	0,63	1,51
	740	0,59	1,68	0,82	2,30

Da die aus den directen Messungen der Spannkraftserniedrigungen und aus den vorliegenden Versuchen abgeleiteten Curven gewöhnlich coïncidiren, so können die Spannkraftserniedrigungen des Dampfes aus den Lösungen zweier Stoffe als Summe der den Lösungscomponenten zukommenden Erniedrigungen betrachtet werden. Nur für einige Lösungen zweier Stoffe gilt jene Regel nicht. Die Lösungen von $(NH_4)_2SO_4$ und $CuSO_4$, von $BaCl_2$ und $CuCl_2$, von KCl und $CuCl_2$ scheinen grössere Dampfspannungserniedrigungen zu besitzen, als sich diese aus den Erniedrigungen ihrer Componenten berechnen. Für die Combination $(NH_4)_2SO_4$-$4\,KCy\,FeCy_2$ überlagert die aus den osmotischen Versuchen abgeleitete Curve die mit Hülfe der directen Dampfspannungsbestimmungen construirte.

Die isosmotischen Curven der organischen Stoffe bilden ein engbegrenztes Curvenbündel. Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von einer alle Beobachtungen zusammenfassenden Interpolationscurve erscheinen nicht grösser als die Beobachtungsfehler.

Dabei scheint es gleichgültig, ob der gelöste Stoff flüchtig oder nicht flüchtig ist. Bekanntlich ist aber die Dampfspannung des gelösten Stoffes von entscheidendem Einfluss auf die seiner Lösung. Bei gleicher Temperatur sind die Dampfspannungen der Lösungen zweier flüchtigen Stoffe gewöhnlich kleiner, als die des flüchtigeren, und immer grösser, als die des schwerer flüchtigen Stoffes.

Demnach besitzen die Ferrocyankaliumlösungen und die ihnen isosmotischen Lösungen von Aethyläther, Aethylalkohol oder Propylalkohol sicherlich nicht die gleichen Dampfspannungen.

Sind also zwei Lösungen isosmotisch, so sind die tumultuarischen Molecularbewegungen des gemeinsamen Lösungsmittels gleich. Sind die gelösten Stoffe nicht flüchtig, so kann die Dampfspannung als Maass der Molecularbewegung im Lösungsmittel betrachtet werden, und den isosmotischen Lösungen solcher Stoffe kommen gleiche Dampfspannungen zu.

Bei der Ausscheidung des Lösungsmittels als fester Stoff hat man ganz ähnliche Verhältnisse zu berücksichtigen. Ist ein flüchtiger Stoff im flüchtigen Lösungsmittel gelöst, so sind bei den Gefrierpunkten der Lösungen die Dampfspannungen des festen Lösungsmittels und der Lösung sicherlich nicht gleich. Wohl aber muss man beim Gefrierpunkte einer Lösung die Gleichheit der Bewegungszustände im festen und flüssigen Lösungsmittel annehmen. Die isosmotischen Lösungen flüchtiger Stoffe besitzen gleiche Gefrierpunkte.

Sind die Gefrierpunkts- und Spannkraftserniedrigungen proportional der Quantität des in gleichen Mengen des Lösungsmittels gelösten Stoffes, so sind die Quotienten der molecularen Gefrierpunktserniedrigungen zweier Lösungen gleich dem Quotienten aus den isosmotischen Concentrationen jener Lösungen.

Folgende Tabelle enthält die Quotienten der molecularen Gefrierpunktserniedrigungen nach Raoult[1]), die des angegebenen Stoffes dividirt durch die des Ferrocyankaliums. Mit

1) Raoult, Compt. rend. **94.** p. 1517. 1882.

diesem Quotienten sind die Quotienten der isosmotischen Concentrationen für $n = 0{,}1$ und $n = 0{,}3$ verglichen.

	Quotienten der molecularen Gefrierpunkts-erniedrigungen	Quotienten der isosmotischen Concentrationen $n = 1$	$n = 3$
$(NH_4)_2SO_4$	0,8	0,75	0,80
$Cu(NO_3)_2$	1,0	0,82	0,93
$Cu(C_2H_3O_2)_2$ . . .	0,7	0,69	0,66
$CuCl_2$	1,0	0,90	1,00
$MgSO_4$	0,4	0,33	0,37
$ZnSO_4$	0,4	0,40	0,34
$CuSO_4$	0,4	0,41	0,36
Aethylalkohol . . .	0,4	0,45	0,45
Rohrzucker	0,4	0,40	0,40
Salicin	0,4	0,42	—
Chloralhydrat . . .	0,4	0,46	0,45
Aether	0,4	0,45	—
Harnstoff	0,4	0,50	—

Der von Raoult angegebene Werth der Gefrierpunktserniedrigung einer Ferrocyankaliumlösung scheint mir nicht richtig bestimmt, ich fand für jene Lösung ($m = 1$) den Gefrierpunkt bei $-0{,}12$ bis $-0{,}13^0$ C.

Bei Gefrierpunktsbestimmungen sind ganz ähnliche Umstände wie bei den Bestimmungen der Dampfspannungen zu berücksichtigen. Scheidet sich aus einer Lösung Eis aus, so werden die Eiskrystalle von Lösungsschichten, die concentrirter sind als die ursprüngliche Lösung, umschlossen. Schmilzt das Eis in der Lösung, so werden die Schichten in der Umgebung der Eiskrystalle verdünnt. Der unter jenen Umständen beobachtete Gefrierpunkt liegt tiefer als der unter diesen bestimmte. Bei Lösungen von der Concentration $m=1$ können Unterschiede von $0{,}04^0$ C. jener beiden Gefrierpunkte beobachtet werden.

Dorpat, im Januar 1888.

V. Die Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der Concentration; von B. Walter.

(Hierzu Taf. II Fig. 5 I—III.)

Die eigenthümliche Erscheinung, dass die Intensität des Fluorescenzlichtes mit zunehmender Verdünnung einer fluorescirenden Lösung zuerst zu-, dann aber wieder abnimmt, gewinnt ein einheitlicheres, weniger befremdendes Aussehen, wenn man die Thatsache in Rücksicht zieht, dass mit zunehmender Concentration einer Lösung auch die Menge des absorbirten, d. h. in diesem Falle also die Menge des die Fluorescenz erregenden Lichtes grösser wird. Um ein bestimmtes Beispiel vor Augen zu haben, gehe ich von einer Eosinlösung von $^1/_{2000}$ Verdünnung aus und nenne die Menge des von ihr absorbirten Lichtes A_1, die Menge des von letzterem in ihr hervorgerufenen Fluorescenzlichtes Fl_1; dann wird der Bruch Fl_1/A_1 angeben, ein wie grosser Theil der Energie des erregenden Lichtes in Fluorescenzlicht umgewandelt ist, und dieser Bruch kann demnach als ein passendes Maass für die Fähigkeit dieser Lösung, Fluorescenzlicht zu bilden — mit einem Worte für das „Fluorescenzvermögen" derselben gelten. Sind nun ebenso für eine Eosinlösung von $^1/_{1000}$ Verdünnung A_2 und Fl_2 dieselben Grössen, wie sie oben A_1 und Fl_1 für die Lösung $^1/_{2000}$ waren, so ist allerdings sicher, dass $Fl_2 > Fl_1$, aber es ist auch ebenso gewiss, dass $A_2 > A_1$, und der Quotient Fl_2/A_2 braucht deshalb noch keineswegs $> Fl_1/A_1$ zu sein; vielmehr zeigen die nachstehend angegebenen Untersuchungen, dass gerade das Umgekehrte der Fall ist, dass also die concentrirtere jener Lösungen, trotzdem die Intensität ihres Fluorescenzlichtes grösser ist, dennoch ein geringeres Fluorescenzvermögen besitzt als die dünnere.

Dasselbe gilt aber auch nach eben diesen Untersuchungen für alle anderen Concentrationen des Eosins, es gilt ferner auch für alle Verdünnungsgrade des Fluoresceïns und des Magdalaroths, sodass ich demnach wohl kaum mit der Annahme fehl gehen dürfte, dass jenes Gesetz auch

für alle anderen fluorescirenden Flüssigkeiten Gültigkeit besitzt.

Das Fluorescenzvermögen einer fluorescirenden Flüssigkeit wächst mit zunehmender Verdünnung unaufhörlich — dies ist das wichtigste Resultat der nunmehr genauer zu besprechenden, im physikalischen Staatslaboratorium hierselbst im Laufe dieses Winters angestellten Versuche.

Die mir dabei zunächst obliegende Aufgabe war, die Grössen A, d. h. die Mengen des absorbirten Lichtes für die verschiedenen Concentrationen derselben fluorescirenden Substanz zu bestimmen. Da eine directe Messung der gesammten durchgelassenen Lichtmenge mit Hülfe des Bunsen'schen Photometers, selbst bei Vergleichung zweier an Concentration nicht sehr verschiedener Lösungen, wegen der ungleichen Farbennuancen keine zuverlässigen Resultate gab, so nahm ich zu der von Vierordt zu so grosser Vollkommenheit ausgebildeten Spectralphotometrie meine Zuflucht, d. h. ich bestimmte, die ganzen Absorptionsspectra der verschiedenen Lösungen im Vierordt'schen Spectralphotometer stückweise durchmessend, für jeden einzelnen Spectralabschnitt die Grösse des absorbirten Theiles der einfallenden Intensität, reducirte dann die einzelnen Theile mit Benutzung der von Vierordt selbst angegebenen Intensitätswerthe für die betreffenden Abschnitte des Petroleumlampenspectrums[1]) — ich arbeitete stets mit Petroleumlicht — auf ein und dieselbe Lichteinheit und erhielt schliesslich durch Addition der sämmtlichen, so erhaltenen Einzelwerthe die gesammte von der betreffenden Lösung absorbirte Lichtmenge. Es sei noch erwähnt, dass die Breite der für die Einzeluntersuchung herausgeschnittenen Spectralstreifen sich immer gleich blieb, und also die darin enthaltene Lichtmenge der gemessenen Intensität direct proportional war, dass jedoch, wenn eine zu schnelle Aenderung der Intensität an einzelnen Stellen des Absorptionsspectrums eine Verschmälerung des jeweilig

1) Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectra. Tübingen 1873. p. 19.

untersuchten Spectralstreifens nöthig machte, dies natürlich bei obiger Berechnung in Rücksicht gezogen wurde.

Nachdem so für die sämmtlichen Concentrationen einer und derselben fluorescirenden Substanz die absorbirten Lichtmengen bestimmt waren, blieb mir zweitens noch übrig, dieselben Lösungen hinsichtlich der Intensität ihres Fluorescenzlichtes zu vergleichen. Hierzu bediente ich mich ebenfalls des Vierordt'schen Spectralapparates, vor dessen beide Collimatorspalte zu diesem Zwecke je ein von rechts und ein von links her totalreflectirendes Prisma (Vergleichsprisma) angebracht wurde, um so das von jeder der beiden zu vergleichenden Lösungen ausgehende Fluorescenzlicht nur in einen der beiden Spalte eindringen zu lassen. Es wurden zwei vollkommen gleiche Reagensgläser zunächst mit Theilen derselben Concentration der zu untersuchenden Substanz gefüllt und jedes derselben, nachdem sie in geeigneten Stativen befestigt waren, vor je einem der Vergleichsprismen so aufgestellt, dass ihre Fluorescenzspectren bei gleicher Oeffnung der beiden Collimatorspalte gleiche Helligkeit zeigten. Darauf wurde vorsichtig das eine jener Gläser aus seinem Stativ genommen, entleert, mit einer andern Concentration der betreffenden Substanz gefüllt und genau wieder an die alte Stelle gebracht. Aus der Erweiterung, resp. Verengerung des zugehörigen Spaltes wurde dann direct das Intensitätsverhältniss der Fluorescenzspectren beider Lösungen bestimmt, und zwar wurden hier sofort die ganzen Fluorescenzspectren auf einmal verglichen, was um so leichter angeht, als dieselben nach vorhergegangenen Untersuchungen für alle Concentrationen derselben Substanz nahezu dieselbe, übrigens nicht sehr grosse Breite im Spectralraume ausfüllen.

In derselben Weise wurden auch alle anderen Concentrationen der jeweilig untersuchten Substanz mit der zuerst angebrachten Lösung hinsichtlich der Intensität ihres Fluorescenzlichtes verglichen und zur Controle ausserdem noch dieselbe Versuchsreihe mit einer anderen Concentration als Ausgangslösung vorgenommen. Dabei ist hervorzuheben, dass die erregende Lichtquelle für die beiden verglichenen Lösungen immer ein und dieselbe Petroleumlampe war,

sodass also die Helligkeitsschwankungen derselben nicht in Betracht kamen.

Die Absorption der Flüssigkeit für ihr eigenes Fluorescenzlicht wurde nicht berücksichtigt, da dieselbe in allen Fällen nur von sehr minimaler Bedeutung sein kann: bei den dünneren Lösungen nämlich, weil sich hier die Absorption überhaupt noch nicht über diejenigen Spectraltheile erstreckt, denen der vorwiegende Theil des Fluorescenzlichtes angehört; bei den concentrirteren Lösungen aber deshalb, weil hier wieder die Bildung des Fluorescenzlichtes nur in den vordersten Schichten der Flüssigkeit stattfindet. Die Thatsache, dass die Ausdehnung des Fluorescenzspectrums gerade nach der violetten Seite hin für alle Concentrationen unverändert dieselbe bleibt, ist der unzweideutige Beweis für die Zulässigkeit dieser Schlüsse.

In Bezug auf die bei diesen Versuchen angewandten Apparate sei noch erwähnt, dass das aus der optischen Anstalt von A. Krüss hierselbst stammende Vierordt'sche Spectralphotometer mit sich symmetrisch öffnenden Spalten versehen war[1]), und dass als Absorptionsgefäss für die zu untersuchenden Flüssigkeiten das zerlegbare Schulz'sche Gefäss von 11 mm Schichtweite mit einem 10 mm dicken Flintglaswürfel gebraucht wurde. Dieser Glaswürfel hat bekanntlich nur die halbe Höhe des Absorptionsgefässes, sodass, wenn letzteres mit der Lösung gefüllt ist, das durchgehende Licht in der oberen Hälfte 11 mm, in der unteren 1 mm Flüssigkeit, ausserdem hier aber noch den Flintglaswürfel zu passiren hat. Nennt man a den Durchlasscoëfficienten einer Flüssigkeitsschicht von 10 mm Dicke, d. h. diese Schicht möge von der einfallenden Lichtmenge J nur den Bruchtheil aJ durchlassen; ist ferner b der Durchlasscoëfficient des Glaswürfels, so ist $\sqrt[10]{a}$ dieser Coëfficient für 1 mm und $\sqrt[10]{a^{11}}$ der für 11 mm Flüssigkeit, sodass die einfallende Lichtmenge J oben auf $J\sqrt[10]{a^{11}}$ und unten auf $Jb\sqrt[10]{a}$ abgeschwächt wird. Das Verhältniss beider Lichtmengen ist a/b;

1) Die Beschreibung des Mechanismus (von Dr. H. Krüss) befindet sich in Carl's Rep. 18. p. 217. 1882.

und da dieses Verhältniss eben durch Anwendung des Vierordt'schen Spectralphotometers gemessen wird, so ist hiermit, vorausgesetzt dass die Grösse b bekannt ist, auch die Grösse a gegeben. Den Durchlasscoëfficienten b des Flintglaswürfels bestimmt man für jede zu untersuchende Substanz an jeder in Frage kommenden Spectralstelle ein für alle mal dadurch, dass man das Gefäss bei darin befindlichem Würfel mit dem Lösungsmittel jener Substanz füllt und es in der üblichen Weise vor den Spalten aufstellt. Das Verhältniss der oberen und unteren Spaltweite gibt dann, wenn auf gleiche Helligkeit beider Spectralabschnitte eingestellt ist, für die betreffende Wellenlänge unmittelbar die gesuchte Grösse b, mit deren Hülfe man in der oben angegebenen Weise auch die Grösse a findet. Letztere ist natürlich ein echter Bruch und gibt uns an, ein wie grosser Theil von der Einheit der an der betreffenden Spectralstelle befindlichen Lichtmenge von 10 mm der untersuchten Flüssigkeit durchgelassen wird, sodass mithin die Grösse $1 - a$ den von dieser Flüssigkeitsschicht absorbirten Bruchtheil jener Lichteinheit ausdrückt. Diese Grösse, die ich als den Absorptionscoëfficienten jener Lösung für die betreffende Wellenlänge bezeichne, findet man in der folgenden Tabelle für die verschiedenen Verdünnungen des Fluoresceïns (erste Horizontalreihe) und für die in Betracht kommenden Stellen des Spectrums (erste Verticalreihe) angegeben, wobei die Lage im Spectrum derartig bezeichnet ist, dass z. B. $D60E$ die Stelle bedeutet, welche man erhält, wenn man den Abstand der Fraunhofer'schen Linien D_α und E in 100 Theile theilt und dann von D_α aus um 60 dieser Theile nach der brechbareren Seite hinschreitet. Die in der Tabelle angegebenen Verdünnungen beziehen sich auf eine zu Anfang jeder Versuchsreihe hergestellte Normallösung; die in der letzten Verticalcolumne angegebenen Zahlen stellen die durch Interpolation aus den Vierordt'schen Angaben erhaltenen Werthe für die Intensität des Lichtes an der betreffenden Stelle des Petroleumlampenspectrums dar. Die Zahlen Vierordt's beziehen sich auf das prismatische Spectrum und müssen sich demnach mit der Dispersion des angewandten

Prismas ändern; aus der Angabe der Lage der Fraunhofer'schen Linien bei Vierordt ersah ich jedoch, dass die Dispersion des in meinem Photometer befindlichen Prismas nahezu dieselbe war, wie bei demjenigen des genannten Beobachters.

Tabelle I.

Absorptionscoëfficienten für die verschiedenen Verdünnungen des Fluoresceïns.

Stelle im Spectrum	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	Intensität im Spectr.
D 60 *E*	0,03	0,02	—	—	—	—	—	3650
D 69 *E*	0,05	0,09	0,06	—	—	—	—	3275
D 79 *E*	0,14	0,11	0,06	—	—	—	—	2900
D 89 *E*	0,22	0,16	0,12	0,05	0,01	—	—	2550
D 98 *E*	0,37	0,24	0,22	0,07	0,06	—	—	2030
E 8 *F*	0,56	0,35	0,26	0,19	0,06	0,07	—	1400
E 18 *F*	0,84	0,50	0,34	0,25	0,11	0,12	0,01	1320
E 29 *F*	0,98	0,73	0,60	0,51	0,31	0,12	0,02	1210
E 39 *F*	0,99	0,92	0,73	0,72	0,45	0,14	0,04	960
E 49 *F*	1,00	1,00	0,96	0,88	0,66	0,18	0,12	807
E 60 *F*	1,00	1,00	1,00	0,95	0,81	0,26	0,21	643
E 70 *F*	1,00	1,00	1,00	0,98	0,83	0,44	0,22	375
E 80 *F*	1,00	1,00	1,00	0,97	0,84	0,51	0,26	366
E 91 *F*	1,00	1,00	1,00	0,96	0,82	0,59	0,30	341
F 1 *G*	1,00	1,00	1,00	0,94	0,78	0,62	0,33	203
F 6 *G*	1,00	1,00	1,00	0,92	0,73	0,60	0,27	166
F 11 *G*	1,00	1,00	0,99	0,87	0,66	0,54	0,20	140
F 16 *G*	1,00	1,00	0,98	0,82	0,57	0,51	0,19	135
F 21 *G*	1,00	1,00	0,96	0,80	0,60	0,45	0,11	131
F 26 *G*	1,00	1,00	0,95	0,76	0,51	0,39	0,14	116
F 31 *G*	1,00	1,00	0,95	0,74	0,47	0 30	0,12	75
F 36 *G*	1,00	1,00	0,94	0,72	0,51	0,30	0,12	45
F 41 *G*	1,00	1,00	0,93	0,70	0,47	0,24	0,07	41
F 46 *G*	1,00	0,99	0,90	0,65	0,48	0,16	0,02	37
F 51 *G*	1,00	0,99	0,88	0,63	0,37	0,07	—	33
F 56 *G*	1,00	0,98	0,83	0,56	0,32	—	—	32
F 61 *G*	1,00	0,97	0,82	0,51	0,32	—	—	27
F 66 *G*	1,00	0,95	0,81	0,47	0,26	—	—	23
F 71 *G*	1,00	0,93	0,72	0,46	0,26	—	—	14
F 76 *G*	0,99	0,90	0,72	0,45	—	—	—	11,2
F 81 *G*	0,99	0,88	0,65	0,37	—	—	—	10,6
F 91 *G*	0,97	0,82	0,58	0,31	—	—	—	8,1
G 1 *H*	0,96	0,79	0,54	0,20	—	—	—	6,2
G 12 *H*	0,93	0,74	0,48	0,23	—	—	—	5,5
G 23 *H*	0,89	0,66	0,35	0,17	—	—	—	4,8

Bevor jedoch auf Grund dieser Tabelle die gesammten, von den einzelnen Verdünnungen absorbirten Lichtmengen berechnet werden, ist noch zu berücksichtigen, dass

nicht alles von der Flüssigkeit absorbirte Licht im Stande ist, die Fluorescenz hervorzurufen. Entwirft man nämlich auf der Vorderseite eines grösseren Absorptionsgefässes, in welches man nach und nach immer stärkere Concentrationen einer fluorescirenden Substanz bringt, ein die Fraunhofer'schen Linien zeigendes Spectrum, so bemerkt man, dass die Erregung des Fluorescenzlichtes zunächst genau der Absorption entspricht, dass jedoch von einer gewissen Concentration an diese Correspondenz aufhört, indem nämlich von jetzt ab die Fluorescenzerregung nach der weniger brechbaren Seite hin sich immer nur bis zu einer ganz bestimmten Wellenlänge erstreckt, während dagegen die Absorption sich auch jetzt noch mit zunehmender Concentration immer weiter über das Spectrum hin ausdehnt. So sind z. B. für das Fluoresceïn die letzten, überhaupt noch erregungsfähigen Strahlen diejenigen aus der Gegend der Fraunhofer'schen Linie *E*, während man Concentrationen dieser Substanz herstellen kann, bei denen die Absorption noch Wellenlängen umfasst, welche in den Spectralabschnitt zwischen *C* und *D* gehören. Es kommen demnach hier von den in dieser Tabelle angegebenen Absorptionscoëfficienten nur diejenigen in Betracht, welche sich unterhalb des wagerechten Striches befinden.

Diese Coëfficienten wurden mit den in der letzten Verticalreihe rechts daneben stehenden Intensitätswerthen multiplicirt, und dann die so erhaltenen, einer und derselben Verdünnung angehörenden Zahlenwerthe addirt. So erhält man für jede der angegebenen Concentrationen des Fluoresceïns eine Relativzahl für die Gesammtmenge des absorbirten Lichtes, und diese ist in der folgenden Tabelle II unter *A* angegeben, während rechts daneben, in der Rubrik unter *Fl*, die in der früher beschriebenen Weise bestimmten Intensitäten des Fluorescenzlichtes dieser Lösungen stehen. Die Zahlen der nächsten Verticalreihe, unter *f*, sind durch Division der beiden links daneben stehenden erhalten und stellen also das Fluorescenzvermögen der betreffenden Verdünnung (in Relativzahlen) dar; die Zahlen der letzten Spalte endlich, unter *Z*, zeigen die Grösse der Zunahme des Fluorescenzvermögens beim Uebergang von einer Concentration zur

nächst dünneren an und sind durch Division der beiden aufeinander folgenden Werthe des Fluorescenzvermögens enthalten.

Tabelle II.

Fluorescenzvermögen der verschiedenen Verdünnungen des Fluoresceïns.

Verdünnung	*A*	*Fl*	*f*	*Z*
$^1/_2$	7945	94	0,0118	1,37
$^1/_4$	6699	109	0,0161	1,29
$^1/_8$	5931	123	0,0207	1,20
$^1/_{16}$	5070	**126**	0,0248	**1,09**
$^1/_{32}$	3688	100	0,0271	1,55
$^1/_{64}$	1919	81	0,0422	1,54
$^1/_{128}$	801	52	0,0649	

An diese Tabelle II schliesse ich sofort die beiden Tabellen III und IV an, die für Magdalaroth und Eosin dieselben Angaben enthalten, wie die erstere für das Fluoresceïn. Die Tabellen der Absorptionscoëfficienten jener beiden Stoffe können füglich weggelassen werden, da dieselben von keiner principiellen Bedeutung sind, und es mag daher nur noch erwähnt werden, dass die Fluorescenzerregung sich nach der rothen Spectralseite hin beim Eosin nicht über $D\,65\,E$ und beim Magdalaroth nicht über $C\,80\,D$ hinaus erstreckt, sodass also alles absorbirte Licht, welches jenseits dieser Grenzen lag, bei den für diese Körper angestellten Berechnungen nicht in Rücksicht gezogen wurde.

Tabelle III.

Fluorescenzvermögen der verschiedenen Verdünnungen des Magdalaroths.

Verdünnung	*A*	*Fl*	*f*	*Z*
concentrirt	69453	28	0,000 403 2	1,65
$^1/_4$	66143	44	0,000 665 3	1,55
$^1/_{16}$	61117	63	0,001 030 8	1,99
$^1/_{64}$	48834	**100**	0,002 047 7	**1,40**
$^1/_{256}$	33502	96	0,002 865 7	2,25
$^1/_{1024}$	12070	78	0,006 462 3	

Tabelle IV.

Fluorescenzvermögen der verschiedenen Verdünnungen des Eosins.

Verdünnung	*A*	*Fl*	*f*	*Z*
$\frac{1}{8}$	27126	18	0,000 663	
				2,85
$\frac{1}{32}$	26946	51	0,001 893	
				2,31
$\frac{1}{128}$	22864	**100**	0,004 374	
				1,31
$\frac{1}{512}$	13834	79	0,005 711	
				1,60
$\frac{1}{2048}$	4164	38	0,009 126	

Die drei Tabellen II — IV zeigen uns übereinstimmend, dass das Fluorescenzvermögen (Spalte *f*) mit zunehmender Verdünnung der fluorescirenden Lösung gleichfalls unaufhörlich zunimmt. Diese Zunahme ist allerdings nach den Zahlen der letzten Verticalspalten keine gleichmässige, wie man vielleicht wegen des gleichmässigen Fortschreitens der Verdünnung (erste Verticalreihe) erwarten könnte; man darf jedoch nicht vergessen, dass sich diese ganzen Berechnungen nur auf die Gesammtmenge des absorbirten Lichtes ohne Rücksicht auf die Wellenlänge beziehen, und wird deshalb auch wohl kaum erwarten können, hierdurch über ein Gesetz Aufschluss zu erlangen, das vielleicht für jede Wellenlänge ein anderes ist. Immerhin zeigen aber die drei untersuchten Substanzen noch darin eine sehr bemerkenswerthe Uebereinstimmung, dass bei allen die Zunahme (*z*) des Fluorescenzvermögens gerade dort, wo das Fluorescenzlicht eben das Maximum seiner Intensität überschreitet (fett gedruckte Zahlen), eine erhebliche Verkleinerung aufweist, während sie bei stärkerer Verdünnung wieder grösser wird. Stellt man sich demnach das Wachsthum des Fluorescenzvermögens durch eine Curve dar, indem man die wachsende Abscisse (*v*) als wachsende Verdünnung und das Fluorescenzvermögen (*f*) als Ordinate ansieht, so erhält man für die drei obigen Körper in der angegebenen Reihenfolge die drei Curven I, II und III (Tafel II), die in mehr als einem Punkte übereinstimmen, deren wesentlichste Harmonie aber jedenfalls darin besteht, dass alle mit zunehmender Abscisse auch eine fortwährend zunehmende Ordinate aufweisen, worin sich eben das Gesetz der continuirlichen Zunahme des Fluorescenzvermögens bei wachsender Verdünnung ausspricht.

Unter dieses Gesetz, das sich mit grosser Wahrscheinlichkeit auf sämmtliche fluorescirenden Flüssigkeiten verallgemeinern lässt, ordnet sich noch eine Anzahl von Erscheinungen, die zwar längst bekannt, jedoch bisher noch nicht in bestimmten Zusammenhang gebracht worden sind. Hierzu gehört namentlich die bei allen diesen Flüssigkeiten gemachte Beobachtung, dass die Fluorescenz bei sehr starker Concentration derselben immer nur sehr wenig zu Tage tritt, bei fortschreitender Verdünnung jedoch immer lebhafter wird, von einem gewissen Concentrationsgrade an aber wieder abzunehmen beginnt, bis sie schliesslich bei sehr hohem Verdünnungsgrade sich allmählich ganz unserer Wahrnehmung entzieht

Das oben bewiesene Gesetz erklärt alles, denn es ist augenscheinlich, dass bei einem anfänglich unendlich kleinen, mit der Verdünnung aber fortwährend wachsenden Fluorescenzvermögen die Intensität des Fluorescenzlichtes zuerst gleich Null sein, dann allmählich wachsen, später aber wieder ebenso allmählich abnehmen muss, da ja zuletzt bei unendlich grosser Verdünnung überhaupt kein Licht mehr absorbirt wird und also auch kein Fluorescenzlicht mehr gebildet werden kann, wie gross auch dann das Fluorescenzvermögen der Flüssigkeit sein mag. Dass das letztere aber gerade bei solchen sehr dünnen Lösungen ein ganz bedeutendes sein muss, zeigt sich eben darin, dass das Fluorescenzlicht in einer geradezu staunenswerthen Intensität selbst dann noch sichtbar bleibt, wenn an eine Messung der absorbirten Lichtmenge überhaupt nicht mehr zu denken ist. Man muss dabei nämlich immer noch berücksichtigen, dass das Fluorescenzlicht sich von dem fluorescirenden Theilchen aus nach allen Seiten des Raumes hin ausbreitet, dass sich also die Energie des erregenden (absorbirten) Lichtes gewissermassen in unendlich viele Theile spaltet, und unser Auge mithin schon aus diesem Grunde nur einen sehr kleinen Bruchtheil jener Energie aufzufangen vermag. Es dürfte daher die Annahme nicht allzu gewagt erscheinen, dass bei den sehr hohen Verdünnungsgraden fluorescirender Lösungen die gesammte von der Flüssigkeit absorbirte Energie in Fluorescenzlicht umge-

wandelt wird, während dagegen bei stärkeren Concentrationen natürlich nur ein ziemlich unbedeutender Theil derselben in dieser Weise verbraucht wird.

Als eine weitere Illustration zu dem oben bewiesenen Gesetze soll endlich noch die Thatsache erwähnt werden, dass die meisten fluorescirenden Substanzen, wie Fluoresceïn, Magdalaroth, Eosin, Chlorophyll, Aeskulin u. s. w., die in Lösung ein so ausserordentlich starkes Fluorescenzlicht zeigen, in festem Zustande kaum eine Spur davon verrathen, trotzdem ihre Absorption, nach der Farbe der Körper zu urtheilen, auch dann noch den Lösungen gegenüber in normaler Weise zugenommen haben muss. Es ist dies der deutlichste Beweis dafür, dass das Fluorescenzvermögen dieser Körper bei grösstmöglicher Concentration die niedrigste Stufe erreicht.

Wenn dem gegenüber feststeht, dass es eine Menge fester Körper gibt, die ein sehr merkliches Fluorescenzlicht verbreiten, so scheint das letztere auch selbst hier noch in den meisten Fällen einem gleichsam verdünnenden Medium (Krystallwasser oder dergl.) seinen Ursprung zu verdanken; indessen bezieht sich der oft erwähnte Satz bis jetzt natürlich nur auf solche fluorescirende Substanzen, die sich in irgend einem flüssigen Medium gelöst befinden.

Hamburg, Phys. Staatslabor., Winter 1887/88.

VI. *Untersuchung über die Lichtbrechungsverhältnisse des Eises und des unterkühlten Wassers, nebst einem Anhang, die Polarisationsverhältnisse der Grenzcurven der Totalreflexion betreffend; von C. Pulfrich.*

(Hierzu Taf. II Fig. 6—7.)

Durch die gegenwärtige Untersuchung, welche während des letzten Winters zur Ausführung gelangte, ist die Frage nach einer genauen Kenntniss der beiden Hauptbrechungsexponenten des Eises für die Fraunhofer'schen Linien $A-F$

erledigt und der Gang der Brechungsexponenten des unter 0° unterkühlten Wassers endgültig festgestellt worden.

Letzteres ist besonders deshalb von grossem wissenschaftlichen Interesse, weil die Dichtigkeitscurve des Wassers bei +4° C. ein Maximum hat und für Wasser im unterkühlten Zustande schnell abfällt. Nach der Zusammenstellung von Rossetti[1]) kennt man die Dichte des Wassers bis −10°. Die Curve D in Fig. 6 ist nach den Rossetti'schen Angaben construirt. Was den Brechungsexponenten betrifft, so ist bekannt, dass derselbe von 0 bis 100° stetig und unbekümmert um das Maximum der Dichte bei +4° abnimmt. Dieses Verhalten des Brechungsexponenten wird ja mit Vorliebe herangezogen, wenn es sich darum handelt, die nicht streng richtige Proportionalität des Brechungsexponenten und der Dichte zu erweisen, mit anderen Worten, wenn man die Ausdrücke $(n-1)/d$, resp. $(n^2-1)/d$ nur als angenäherte Constanten hinstellen will.

Sieht man aber bei den Rühlmann'schen Messungen genauer zu, so erkennt man, dass die Curve der Brechungsexponenten vor einem Wendepunkte zu stehen scheint, der vielleicht unterhalb 0° liegt. Rühlmann sagt selbst[2]), „eine einzelne frühere Bestimmung habe es ihm als wahrscheinlich erscheinen lassen, dass unter 0° bei flüssigem Wasser der Brechungsexponent wieder abnehme."

Dem gegenüber stehen die im Jahre 1881 von Damien[3]) ausgeführten Bestimmungen der Brechungsexponenten des bis −8° unterkühlten Wassers. Damien findet nämlich unter Anwendung des Prismenverfahrens für die drei H-Linien eine geringe, aber stetige weitere Zunahme der Brechungsexponenten.

Meine eigenen Beobachtungen haben nun unzweifelhaft das Resultat ergeben, dass in der That ein Maximum auch für den Brechungsexponenten des Wassers besteht, dass dasselbe bei −1 bis −2° liegt, und dass

1) Rossetti, Pogg. Ann. Ergbd. **5.** p. 268. 1871.

2) Rühlmann, Pogg. Ann. **133.** p. 184. 1867.

3) Damien, Ann. de l'école norm. sup. II. **10.** p. 275. 1881; Landolt-Börnstein, Physik.-Chemische Tabellen, 1883. p. 205.

unterhalb dieser Temperatur der Brechungsexponent wieder schnell abnimmt. Im Gegensatz zu den Damien'schen Resultaten hat dieses Ergebniss auch die innere Wahrscheinlichkeit für sich. Das Dichtigkeitsmaximum bei 4^0 findet allgemein seine Erklärung durch die Annahme, dass die einzelnen Wassertheilchen hier schon anfangen, sich in diejenige Lage zurechtzuschieben, welche sie später im Eise einnehmen (vgl. unten p. 337). Wenn man nun auch nicht im Stande sein wird, durch Unterkühlung das Wasser stetig aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand überzuführen[1]), so lässt sich doch ein solcher Uebergang denken. Derselbe ist aber für die Dichte und den Brechungsexponenten gleichbedeutend mit einer stetigen Abnahme dieser Grössen. Denn Eis hat sowohl eine kleinere Dichte, als auch einen kleineren Brechungsexponenten als Wasser. Ich füge noch hinzu, dass dieses Resultat, wie Hr. Ketteler[2]) bereits mitgetheilt hat, in Uebereinstimmung mit der von ihm aufgefundenen Beziehung zwischen Brechungsexponent und Körperdichte sich befindet.

I. Die Brechungsexponenten des Wassers zwischen +10 und −10^0 Celsius.

Zur Erledigung dieses Theiles der Arbeit erscheint das Flüssigkeitsrefractometer[3]) besonders geeignet. Dasselbe unterscheidet sich von dem früher beschriebenen Totalreflectometer[4]) nur dadurch, dass an Stelle des drehbaren Cylinders ein feststehendes Prisma von genau 90^0 gebracht worden ist. Auf dem Prisma, dessen obere Fläche von einer Kugelhaube umgeben ist, ist die zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmte Glasröhre aufgekittet. Es erfolgt deshalb, unbeschadet der Schärfe der Grenzcurve, der streifende Eintritt über die Kittstelle hinweg.

---

1) Unter besonders günstigen Umständen hat Dufour (Pogg. Ann. **114.** p. 534. 1861) die flüssige Form des Wassers noch bei −20^0 beobachtet.

2) Ketteler, Wied. Ann. **33.** p. 516. Anm. 2. 1888.

3) Pulfrich, Zschr. f. Instrumentenk. Febr. 1888. p. 47.

4) Pulfrich, Wied. Ann. **30.** p. 193 u. 487; **31.** p. 724. 1887.

Die Beleuchtung geschah in bekannter Weise mit Na-Licht und Linse. Andere Farben anzuwenden versprach für den gegenwärtigen Zweck wenig Erfolg, da schon aus den Damien'schen Zahlen hervorgeht, dass der Verlauf der Curve für alle Farben derselbe ist. Um jede Wärmestrahlung vom Apparate fern zu halten, habe ich meist die Flamme mehr als 3 m weit fortgerückt und in die Brennweite eines Hohlspiegels gebracht. Die Glasröhre wurde mit destillirtem und vor Beginn der Versuchsreihe nochmals ausgekochtem Wasser zum Theil gefüllt und schliesslich mit einer Oelschicht bedeckt. Ein sehr empfindliches und in $^1/_{10}{}^0$ getheiltes Thermometer stand auf dem Boden des Gefässes.

Da für den zu messenden Austrittswinkel i die Nullstellung constant bleibt, so hat man nur durch Bewegung der Mikrometerschraube den Angaben der Grenzcurve zu folgen und am Theilkreise abzulesen, ohne im übrigen den Apparat zu erschüttern. Ich habe mich für die in Frage kommende Temperaturdifferenz durch directe Versuche von der Constanz des Nullpunktes überzeugt. Da der ganze Apparat an der Abkühlung Theil nahm, so war eine Aenderung des Nullpunktes von vornherein nicht ausgeschlossen. Der Theilkreis besitzt einen Durchmesser von 12 cm, ist in $^1/_2{}^0$ getheilt und lässt mittelst Nonius 1′ direct ablesen. Unter Berücksichtigung der benachbarten Theilstriche und bei Vermeidung einer einseitigen Beleuchtung lassen sich halbe und drittel Minuten noch bequem schätzen. Ich habe gefunden, dass die Ablesungsfehler selten den Werth von $^2/_{10}{}'$ überschritten.

Die genaue Einstellung auf die Grenzcurve erfolgt am besten, wenn man dem Fadenkreuz eine solche Lage zur Grenzcurve gibt, dass letztere den Winkel zwischen den beiden Fäden halbirt. Indessen habe ich die Parallelstellung eines Fadens zur Grenze beibehalten, und da es sich nur um relative Verschiebungen handelt, den Durchschnittspunkt des Fadens mit der Ocularblende zur Einstellung verwerthet. Infolge der Krümmung der Curve trifft letztere mit dem Faden unter einem spitzen Winkel zusammen, und so macht sich hier die geringste Verschiebung der Grenzcurve sofort

bemerkbar. Ich habe oft noch kleine Verschiebungen beobachten können, die der Theilkreis nicht mehr abzulesen gestattete. Es wurde deshalb jedesmal eine Bemerkung mit in das Beobachtungsprotocoll aufgenommen darüber, ob sich die Grenzcurve in dem einen oder anderen Sinne verschoben hatte.

Im Anfang ist es mir selten gelungen, die Unterkühlung tiefer als -5^0 zu treiben. Die Abkühlung geschah durch Oeffnen des Fensters oder durch Bespritzen eines um die Glasröhre gewickelten Tuchstreifens mit Aether. Besonders im letzteren Falle lag der Grund des Misslingens in dem Umstande, dass die Abkühlung zu schnell und zu unregelmässig erfolgte. Aber in allen diesen oft wiederholten Versuchen habe ich das in der Einleitung hervorgehobene Resultat bestätigt gefunden. Bei fallender Temperatur verschob sich die Grenzcurve stets, bis sie bei etwa 0^0 bis -3^0 eine constante Lage beibehielt, um dann bei weiterem Sinken der Temperatur wieder in umgekehrter Richtung sich zu bewegen. Um diese Umkehrung der Bewegungsrichtung zu erkennen, hat man also nur auf die relative Lage der Curve zum Fadenkreuz zu achten, ohne sich im übrigen um den Theilkreis zu kümmern.

Es kam somit nur darauf an, durch eine geregelte und langsame Abkühlung des Beobachtungsraumes den Eintritt des Gefrierens noch weiter nach unten zu rücken und die Lage des Maximums genauer zu präcisiren. Es ist mir denn auch schliesslich, indem ich das Fenster zuerst nur wenig, nach und nach immer mehr öffnete, gelungen, noch bei -8^0 Einstellung und Ablesung auszuführen. Das plötzlich eingetretene Thauwetter hat eine weitere Verfolgung der Sache vereitelt.

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate. Einige Stunden vor Beginn der Versuchsreihe war der Apparat in dem durch Gasflammen auf $+5^0$ erwärmten Raume aufgestellt. Auch das Wasser hatte im Augenblick des Eingiessens diese Temperatur. Ueber den Zutritt der kalten Luft gaben mehrere im Zimmer aufgehängte Thermometer genügenden Aufschluss. Die in der Tabelle verzeichnete

Columne „Temperatur der Luft“ bezieht sich auf die Angaben eines in unmittelbarer Nähe des Apparates aufgehängten Thermometers. Diese Zahlen ermöglichen die Reduction der Brechungsexponenten auf den leeren Raum. Hierdurch und durch den Umstand, dass der Temperaturwechsel auch auf den Brechungsexponenten des Glases einen kleinen Einfluss ausübt, erfährt das Maximum der Brechungsexponenten eine wenn auch nur geringe Verschiebung. Selbstverständlich sind die Thermometer in Bezug auf die Lage des Nullpunktes sorgfältig revidirt worden.

Versuchsreihe in der Nacht vom 1.—2. Februar 1888.

Zeit		Temp. der Luft	Temp. d. Wassers	Austrittswinkel i	
11^h	10^m	$+ 4,0^0$	$+4,7^0$	65^0	34,3′
11	30	+ 2,6	+4,0	—	34,0
11	50	+ 1,0	+2,8	—	33,6
12	—	— 0,8	+2,0	—	33,4
12	25	— 1,7	+1,0	—	33,2
12	46	— 1,7	−0,1	—	33,1
1	10	— 2,6	−1,2	—	33,0
1	27	— 5,2	−2,3	—	33,0
1	50	— 5,6	−3,4	—	33,3
2	17	— 6,5	−4,4	—	33,5
2	53	— 7,6	−5,7	—	33,9
3	12	— 7,7	−6,1	—	34,0
3	33	— 9,0	−6,8	—	34,4
3	51	— 9,0	−7,2	—	34,6
4	18	— 9,2	−8,0	65^0	35,0
4	45	−10,0	−0,4	—	

Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, nimmt der Austrittswinkel i des Grenzstrahles zuerst ab und steigt dann wieder um 2′. Als ich zum letzten mal nachsah, war die Flüssigkeit unterdessen gefroren; es muss das Gefrieren bei ungefähr $-8,5^0$, und zwar einige Zeit vor dem Betreten des Raumes eingetreten sein, da das Thermometer bereits auf $-0,4^0$ stand und fortwährend fiel.

Die Grenzcurve war nun natürlich völlig verschwunden; als aber das Fernrohr um mehr als 5^0 gesenkt wurde, traten deutlich und mit sehr grosser Klarheit die dem ordentlichen und ausserordentlichen Strahle entsprechenden Grenzcurven des Eises hervor. Wir werden auf diese Dinge in dem zwei-

ten Theile der Arbeit zurückkommen, hier sind die gemessenen Austrittswinkel i und die nach der bekannten Formel berechneten Brechungsexponenten. Für das Prisma ist $N_D = 1{,}61511$.

	i	$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$
Wasser (0°)	65° 33,1′	1,33411
Eis, e ↕	70 46,0	1,31038
Eis, o ↔	71 5,0	1,30907

Für Wasser wurden die Beobachtungen noch oberhalb 4° fortgesetzt und schliesslich sämmtliche Austrittswinkel i graphisch ausgeglichen. In der Zeichnung entsprechen $^1/_{10}{}^0$ für t und $^1/_{10}{}'$ für i je 1 mm. Auf diese Weise sind die in der folgenden Tabelle aufgenommenen Werthe Δi erhalten.

Brechungsexponenten des Wassers zwischen +10 und −10° C.

t^0	Δi gegen 65° 33,0′	Brechungsexponent n	t^0	Δi	Brechungsexponent n
+10°	+3,9′	1,33380	0°	+0,1′	1,33411
+ 9	+3,3	385	− 1	0,0	412
+ 8	+2,8	389	− 2	0,0	412
+ 7	+2,4	392	− 3	+0,15	410
+ 6	+1,9	396	− 4	+0,4	409
+ 5	+1,4	400	− 5	+0,6	407
+ 4	+1,0	404	− 6	+1,0	404
+ 3	+0,7	406	− 7	+1,4	400
+ 2	+0,4	409	− 8	+2,0	395
+ 1	+0,2	410	− 9	+2,7	390
0	+0,1	1,33411	−10	+3,4	1,33384

Die für − 9° und − 10° angegebenen Zahlen sind durch Extrapoliren erhalten, können aber auf $^1/_{10}{}'$ bis $^2/_{10}{}'$ richtig verbürgt werden. 1′ Aenderung des Winkels i ändert den Brechungsexponenten um 8,2 Einheiten der 5. Decimale.

Hiernach liegt das Maximum des Brechungsexponenten bei ungefähr −1,5° C. Die Curve n in Fig. 6 ist augenscheinlich unsymmetrisch; auch ein Vergleich der Werthe Δi in obiger Tabelle für die correspondirenden Beobachtungen bei +5 und −8°, bei +7 und −10° lässt das erkennen. Für

die Temperaturen von 0 bis +10° hat Rühlmann einen schwächeren Abfall der Curve beobachtet, sodass im Vergleich mit dessen Beobachtungen die Unsymmetrie noch stärker hervortritt. Dem unsymmetrischen Verlauf der Dichtigkeitscurve zu beiden Seiten des Maximums entspricht somit ein ebensolcher für den Brechungsexponenten. Dass der absolute Werth des Brechungsexponenten für 0° geringe Unterschiede gegen Rühlmann und andere Beobachter zeigt, kommt natürlich hier nicht in Betracht.

II. Die Doppelbrechung des Eises.

Es existiren nur wenige Bestimmungen der beiden Hauptbrechungsexponenten des Eises. Reusch[1]) hat nach der bekannten Ablenkungsmethode an einem Eisprisma von 60° Messungen ausgeführt, die sich aber nur auf rothes, grünes und violettes Licht beziehen. Seine Zahlen dürfen im übrigen als recht genau angesehen werden; insbesondere passen die für rothes Licht erhaltenen Indices $n_0 = 1{,}3060$ und $n_e = 1{,}3073$ in die Versuchsreihe weiter unten gut hinein. Weit weniger genau sind die Meyer'schen Zahlen[2]), die sich aber auf Licht von bekannter Wellenlänge (Li, Na und Tl-Flamme) beziehen. Auch ist durch diese letzteren Versuche, welche Meyer mit dem Kohlrausch'schen Totalreflectometer ausgeführt hat, der Beweis erbracht, dass die Methode der Totalreflexion zum Studium der Doppelbrechung des Eises verwendet werden kann.

Es war mir deshalb nicht uninteressant, die Hauptbrechungsexponenten des Eises mit dem von mir construirten Totalreflectometer zu bestimmen. Der Apparat hat natürlich schnell und sicher auf die ihm vorgelegte Frage geantwortet. Ich könnte deshalb mit der Mittheilung der erhaltenen Werthe den Aufsatz beenden, halte es aber für angebracht, etwas näher auf die Sache einzugehen.

Diejenige Form der Objecte, welche sich am vortheilhaftesten zur Untersuchung mit dem Totalreflectometer eignet,

1) Reusch, Pogg. Ann. **121**. p. 573. 1864.
2) Meyer, Wied. Ann. **31**. p. 321. 1887.

ist die eines Cylinders mit polirter Grundfläche. Es wurden deshalb mittelst einer erwärmten Metallröhre von etwa 15 mm Durchmesser aus einer homogenen, 2 Finger dicken Eisplatte die Cylinder herausgeschnitten und die Politur der Planfläche auf einer über 0^0 erwärmten Glasscheibe erzeugt. Da die Temperatur des Zimmers weit unter dem Gefrierpunkte lag, so war es möglich, die Kante des Eiscylinders recht scharf zu erhalten. Vor dem Auflegen des Eispräparates auf den schwach brechbaren Glascylinder des Totalreflectometers ($N_D = 1{,}61292$) wurde die Eisfläche durch leichtes Anhauchen mit einer dünnen Wasserschicht überzogen und nun der Eiscylinder schnell aufgesetzt. Zuviel Wasser stört hier, wie früher, ungemein, da dasselbe seitwärts hervortritt und durch den sich bildenden Meniscus den streifenden Eintritt des Lichtes vereitelt. Nach wenigen Augenblicken war das Ganze zusammengefroren.

Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet, hat natürlich die dünne Wasserschicht auf die Sichtbarkeit der beiden Grenzcurven des Eises keinen Einfluss. Denn sie spielt in Bezug auf Eis ($\mathfrak{N} > n_0$ und n_e) dieselbe Rolle, wie früher etwa Monobromnaphtalin für Gyps. Auch die Erscheinung ist ähnlich wie dort, indem mit der oberen, dem Wasser zugehörigen Grenzcurve das System von Interferenzstreifen beginnt, und tiefer unten die nahe zusammenliegenden Grenzcurven des Eises folgen. Praktisch ist aber die Sichtbarkeit des letzteren dadurch erschwert, dass die Interferenzstreifen parallel mit den Grenzen verlaufen und diese überdecken.

Vom Augenblick des Zusammenfrierens an tritt die Eisfläche mit dem Cylinder (vgl. unten) in directe Berührung; es waren deshalb dann nur die Grenzcurven des Eises sichtbar, diese selbst aber mit grosser Klarheit und Schärfe.

Zum besseren Verständniss des Folgenden sei es gestattet, einige Worte über das optische Verhalten einer Eisplatte den Resultaten, welche das Studium der Grenzcurven ergeben hat, vorauszuschicken.

Bringt man in einem nicht zu engen Gefäss gut ausgekochtes Wasser zum Gefrieren, so zeigen besonders diejenigen Theile der Eisplatte, welche einigermassen weit vom

Rande fortstehen, unter das Polarisationsmikroskop gebracht, das dunkle Kreuz mit den farbigen Ringen in der schönsten Regelmässigkeit. Eine 3—4 mm dicke Eisplatte liefert dieselbe Figur wie eine $^1/_2$ mm dicke Quarzplatte senkrecht zur Axe. Beide combinirt, ergeben eine Verengerung des Ringsystems und deshalb den übereinstimmenden Charakter der Doppelbrechung. Eis ist also positiv einaxig wie Quarz. Die optische Axe steht senkrecht zur Gefrierfläche.

Ich habe mich nun nicht darauf beschränkt, Eiscylinder herzustellen, deren Grundflächen senkrecht zur optischen Axe liegen, wie die natürliche Eisfläche selbst, sondern auch solche Flächen untersucht, die parallel oder geneigt zur optischen Axe verlaufen. In allen Fällen entsprach die Bewegung der oberen extraordinären Curve vollständig den Erscheinungen, wie sie früher[1]) für die gleich gelegenen Schliffe bei Quarz beobachtet wurden. Insbesondere zeigte die parallel der Axe polirte Fläche die bekannte Wanderung der oberen Curve zwischen den beiden Extremlagen und die zweimalige Vereinigung mit der unteren bei einer ganzen Umdrehung. Auch die Prüfung der Polarisationsverhältnisse der Grenzcurven mit vorgehaltenem Nicol lieferte für Eis und Quarz übereinstimmende Resultate.[2]) — Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dass die dünne Wasserschicht nach ihrem Festwerden sich auch in optischer Beziehung als integrirender Bestandtheil des Eiskrystalles erwiesen hat.

In der folgenden Tabelle sind die Brechungsindices des Glascylinders, die gemessenen Austrittswinkel i, die Hauptbrechungsindices des Eises n_0 und n_e und deren Differenzen Δ zusammengestellt. Die letzteren Werthe Δ dürfen als constant angesehen werden. Für Quarz ist $\Delta = 0{,}00912$, woraus sich ergibt, dass die Doppelbrechung des Quarzes etwa siebenmal so gross ist, als die des Eises.

Für Li-, Na- und Tl-Licht wurde das ungeänderte Ocular benutzt, bei Anwendung von Sonnenlicht das Spectroskop eingeschoben. Im letzteren Falle habe ich die Strahlen der untergehenden Sonne verwerthet und auf diese Weise das

1) Pulfrich, l. c. I. Mitth. p. 206.

2) Hierüber vgl. die ergänzenden Bemerkungen weiter unten, p. 338.

Eisobject vor der Erwärmung geschützt. In den mondhellen Nächten des Januar wurde auch die Anwendung von Mondlicht versucht; indessen traten nur für die mittleren Theile des Spectrums die Fraunhofer'schen Linien deutlich hervor.

Die Hauptbrechungsexponenten des Eises.

Linie	N	i_e	i_o	n_e	n_o	Δ
A	—	—	—	(1,30626)	(1,30496)	—
a	—	—	—	(1,30710)	(1,30580)	—
B	1,60646	68° 54,5′	69° 12′	1,30775	1,30645	0,00130
Li	1,60731	69 5,0	69 23,0	1,30802	1,30669	133
C	1,60822	69 12,0	69 32,0	1,30861	1,30715	146
D	1,61292	70 7,0	70 25,0	1,31041	1,30911	130
Tl	1,61832	71 14,0	71 35,5	1,31242	1,31098	144
E	1,61919	71 25,0	71 45,5	1,31276	1,31140	136
F	1,62478	72 41,5	73 2,5	1,31473	1,31335	0,00138

Die Hauptbrechungsexponenten des Eises sind in Fig. 7 graphisch verzeichnet und zum Vergleich die Curve für Wasser beigegeben. Aus dem parallelen Verlauf der drei Curven geht schon hervor, dass Wasser und Eis keine grossen Unterschiede bezüglich der Dispersion haben können. Deutlicher tritt dies aus der folgenden Tabelle hervor. Die Zahlen in den Horizontalcolumnen (die Differenzen von n) sind offenbar identisch. Unter der Voraussetzung, dass dies auch für das Gebiet von A bis B zutrifft, sind die eingeklammerten Werthe n_0 und n_e in der vorletzten Tabelle erhalten. —

Die Dispersion für Wasser und Eis.

Abstand	Wasser (19,5°) v. d. Willigen	Wasser (18,8°) Fraunhofer	Eis	
			o	e
$A - a$	0,00084	—	—	—
$a - B$	65	—	—	—
$B - C$	74	77	70	86
$C - D$	185	187	196	180
$D - E$	220	227	229	235
$E - F$	0,00193	197	195	197
$B - F$	0,00672	688	690	698

Die für D erhaltenen Zahlen n_0 und n_e fallen mit den p. 332 angegebenen nahe zusammen. Wir kommen noch einmal auf jenen Versuch zurück.

Aus den Polarisationsverhältnissen der beiden n_0 und n_e entsprechenden Grenzen geht hervor, dass die erhaltene Eisfläche senkrecht zur optischen Axe sich befindet. Wir haben also hier das Resultat, das durch den plötzlichen Uebergang aus dem unterkühlten in den festen Zustand die horizontal liegende Fläche eine bestimmte Lage zur optischen Axe besitzt. Man kann nun nicht voraussetzen, dass die einzelnen Theilchen sich erst im Moment des Gefrierens in ihre Lage, die sie später im Krystall einnehmen, zurecht gefunden haben; unter dem Einfluss der Schwere muss dieser Uebergang sich langsam vorbereiten. Wenn aber diese, schon p. 328 berührte Ansicht die richtige ist, und man nicht die weitere Annahme hinzufügt, dass auch jedes Theilchen in seiner Gestalt eine auf den festen Zustand vorbereitende Aenderung erfährt, so wird jedenfalls der Zweifel berechtigt sein, ob bei bewegtem Wasser unterhalb 4° noch dieselben Dichtigkeitsverhältnisse vorwalten, wie bei ruhendem. Beide Annahmen einer Gestalts- und einer Lagenänderung eines jeden Theilchens gehören deshalb nothwendig zusammen.

Ob es möglich sein wird, auch bei anderen Flüssigkeiten als Wasser durch Unterkühlung ähnliche Resultate zu erzielen, oder ob dies nur bei Wasser infolge des Dichtigkeitsmaximums bei 4° der Fall ist, verdient offenbar eine besondere Untersuchung.

Anhang. — Ich habe in neuester Zeit die Polarisationsverhältnisse der Grenzcurven der Totalreflexion bei ein- und zweiaxigen Krystallen zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht, möchte mir aber die ausführliche Mittheilung dieser Studien für einen späteren Aufsatz vorbehalten. Im Anschluss an die obigen Eisversuche sei es gestattet, schon jetzt einige kurze und ergänzende Bemerkungen über diese Dinge einzuschieben.

Die Grenzcurven des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles sind im allgemeinen senkrecht zu einander polarisirt. In den früheren Tabellen und Zeichnungen[1]) habe ich dem

1) Vgl. C. Pulfrich, Wied. Ann. I. Mitth. **30.** p. 205. Taf. II. Fig. 13 u. 14; II. Mitth. **30.** p. 496. Taf. V. Fig. 9.

ordinären und extraordinären Strahle einen vertical-, resp. horizontalgestellten Doppelpfeil beigefügt, um damit anzudeuten, dass jedesmal dann, wenn die Grenze deutlich sichtbar war, der Hauptschnitt des vorgehaltenen Nicols senkrecht oder parallel zur Grenzcurve stand. Es ergab sich damals aus der Bewegung der oberen oder unteren Grenzcurve der positive oder negative Charakter der Doppelbrechung unmittelbar (Quarz, Kalkspath). Aber auch die Untersuchung mit Nicol gibt ein ausreichendes Mittel an die Hand, die Art der Doppelbrechung zu erkennen und selbst dann, wenn, wie es bei einer Fläche senkrecht zur Axe der Fall ist, die extraordinäre Curve ihre Lage nicht ändert. Es gilt allgemein:

Ist die Fläche des Krystalls	so steht der Nicol	
	für d. ord. Strahl	f. d. ausserord. Strahl
parallel zur Axe	↕	↔
senkrecht „ „	↔	↕

Bei einer Fläche parallel zur Axe ist also die ↕ Stellung, bei einer solchen senkrecht zur Axe die ↔ Stellung das Erkennungsmittel des ordentlichen Strahles. Für unsere durch Unterkühlung erhaltene Eisfläche (p. 331 u. 332) war umgekehrt der Charakter der Doppelbrechung bekannt; aus der Stellung des Nicols ergab sich dann die senkrechte Lage der Eisfläche zur optischen Axe.

Ungleich complicirter erscheinen auf den ersten Blick die Polarisationsverhältnisse bei Flächen, die unter einem Winkel geneigt zur optischen Axe stehen. Die beiden Curven bleiben auch hier im grossen und ganzen senkrecht zu einander polarisirt. Jedoch ändert im Gegensatz zu vorhin der Hauptschnitt des Nicols bei einer Drehung der Verticalaxe des Apparates stets seine Lage zur Grenzcurve, auch für den ordentlichen Strahl. In derjenigen Lage, in welcher die beiden Curven die grösste Annäherung haben, bleibt aber die ↔ Stellung des Nicols ein Merkzeichen des ordentlichen Strahles. Der Durchgang des Hauptschnittes durch die Ho-

rizontalstellung vollzieht sich für Flächen, die nahe parallel der optischen Axe sind, sehr rasch; und wenn schliesslich die Fläche genau parallel zur optischen Axe verläuft, kommt für den ganzen Verlauf der ordinären Curve die verticale Stellung des Hauptschnittes zur Geltung.

Die Untersuchung der Polarisationsverhältnisse wird mit dem Totalreflectometer in der Weise geführt, dass für eine Anzahl genau orientirter Schliffe ein- und zweiaxiger Krystalle die Polarisationsrichtung zur Grenzcurve mittelst eines vor dem Fernrohr aufgestellten und drehbaren Nicols bestimmt wird. Für einaxige Krystalle (die Beobachtungen beziehen sich vorzugsweise auf Quarz) ist es mir bereits gelungen, durch eine einfache geometrische Construction die oben besprochenen verwickelten Polarisationserscheinungen, deren allgemeine Behandlung vom Standpunkte der Theorie grosse Schwierigkeiten bietet, in übersichtlicher Form zur Anschauung zu bringen.

Die Grenzcurven der Totalreflexion bilden nämlich in ihrer Gesammtheit für beliebig gelegene Schliffe eines einaxigen Krystalles ein der Fresnel'schen Wellenfläche[1]) ähnliches Rotationsellipsoid für den extraordinären Strahl und eine ein- oder umbeschriebene Kugel für den ordinären. Die Radienvectoren der Kugel fallen in ihrer Richtung mit den zugehörigen in der Trennungsfläche sich bewegenden Strahlen zusammen; bei sehr schwacher Doppelbrechung kann das auch mit grosser Annäherung für den extraordinären Strahl angenommen werden. Legt man nun auf der Oberfläche der Kugel in Bezug auf die optische Axe ein System von Parallel- und Meridiankreisen fest, so stellt für jeden Ort und für jede Schnittfläche die Neigung der sich unter 90° kreuzenden Kreise zur Grenzcurve die dem zugehörigen Radiusvector (Strahl) entsprechende Polarisationsrichtung dar. An einem Modell lassen sich die oben durch Beobachtung abgeleiteten Erscheinungen ohne weiteres entwickeln. In Bezug auf die optische Axe des Krystalls bleiben also die Polarisationsrichtungen constant, nur die Grenzcurve ist es, welche

1) Verdet-Exner, Optik. 1. p. 432.

ihre Lage zum Hauptschnitt ändert. Für den Strahl, welcher sich parallel der Axe des Krystalls bewegt, bleibt bekanntlich die Lage der Polarisationsrichtung unbestimmt. Die in Anwendung gebrachte Construction gibt auch hierüber Aufschluss.

Wenn man bedenkt, in welch' einfacher und für alle möglichen Fälle gültiger Weise die Untersuchung der Grenzcurven das bekannte Gesetz verificirt haben, dass die Polarisationsebenen des ordentlich und ausserordentlich gebrochenen Strahles nahezu senkrecht zu einander stehen, so wird man nicht zweifeln, dass die Untersuchung zweiaxiger Krystalle zu ähnlichen einfachen Ergebnissen führen wird. Dass das Totalreflectometer in einer so fruchtbringenden Weise auch nach dieser Richtung hin sich erwiesen hat, ist mehr, als ich anfangs zu hoffen gewagt habe. Einiges Bedenken verursacht mir noch die im Prisma des Fernrohrs erlittene Spiegelung der Lichtstrahlen, und ob es nicht angebracht sein wird, sofern es sich um genaue Messungen bei stark doppelbrechenden Krystallen handelt, das Prisma aus dem Fernrohr zu entfernen oder aber dem Kohlrausch'schen Verfahren den Vorzug zu geben.

Bonn, im Februar 1888.

VII. *Ueber den Pleochroismus pflanzlicher Zellmembranen; von H. Ambronn,*

Privatdocent der Botanik zu Leipzig.

Die pflanzlichen Zellmembranen verhalten sich bekanntlich wie optisch anisotrope Körper. Worauf diese Anisotropie beruht, ist noch nicht sicher festgestellt; während nach der einen Theorie die sogenannten Micelle selbst doppelbrechend sein sollen, wird von anderen nicht die Structur dieser Molecülgruppen, sondern vielmehr ihre gesetzmässige Anordnung als Ursache der Doppelbrechung angesehen.[1])

1) Als wichtigste Literatur über diese Frage vgl. Nägeli, Botan. Mittheilungen. 1. p. 183. Aus den Mitth. der k. bayr. Acad. der

Für meine Untersuchungen über den Pleochroismus der Zellmembranen, über welche im Nachstehenden ein kurzes Referat gegeben werden soll, ist es vorerst gleichgültig, wie die Doppelbrechung zu Stande kommt; es genügt hierfür die Thatsache, dass die Membranen doppelbrechende Eigenschaften besitzen.

Es ist bekannt, dass anisotrope Krystalle, wenn sie auf eine bestimmte Weise gefärbt sind, die Erscheinung des Pleochroismus zeigen; es lag deshalb die Vermuthung nahe, dass unter ähnlichen Umständen auch Zellmembranen als pleochroitisch sich erweisen würden. Allerdings kennt man nur verhältnissmässig wenige Fälle, in denen bereits in der Natur eine Färbung von Zellmembranen vorliegt, doch gibt es eine ganze Reihe von Färbungsmethoden, die besonders in den letzten Jahren bedeutend vermehrt und vervollkommnet worden sind. Man konnte erwarten, dass viele dieser künstlichen Färbungen sich optisch ähnlich wie die in der Natur vorkommenden verhalten würden.

Auch farblose Krystalle kann man, wie schon mehrfach nachgewiesen wurde, auf künstlichem Wege färben und sie somit zu pleochroitischen Körpern machen.[1])

Dass auch isotrope Gebilde durch Spannungen pleo-

Wiss. Sitzung vom 8. März 1862. — N. J. C. Müller, Handb. d. Botan. **1.** 1880. — V. v. Ebner, Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organischer Substanzen. Leipzig 1882. — A. Zimmermann, Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. **2.** p. XLVII. 1883. — Schwendener, Berl. Monatsber. 1887. p. 659.

1) Bereits Sénarmont (Pogg. Ann. **91.** p. 491. 1854) hat gezeigt, dass Krystalle von salpetersaurem Strontium, welche aus einer mit Campecheholzextract gefärbten Lösung auskrystallisirten, einen ziemlich starken Pleochroismus besitzen. Neuerdings gelang es Kny (Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. **5.** p. 387. 1887), gefärbte Krystalle von Calciumoxalat zu erhalten. Ich habe die Versuche Kny's wiederholt, soweit sie sich auf die Färbung mit Eosin beziehen, und konnte an den schön roth gefärbten Krystallen deutlichen, wenn auch schwachen Pleochroismus constatiren. Gelegentlich finden sich auch gefärbte Krystalle von Calciumoxalat in der lebenden Pflanze vor, und diese zeigen dann gleichfalls Pleochroismus (vgl. Zimmermann, die Morphologie und Physiologie der Pflanzenzelle, Breslau 1887. p. 102).

chroitisch werden, hat zuerst Kundt[1]) gezeigt, indem er an gespannten Kautschuk- oder Guttaperchastreifen „temporären" Dichroismus beobachten konnte. Es mag hierbei erwähnt werden, dass man diesen temporären Dichroismus auch bleibend machen kann, wenn statt der Guttapercha Gelatine verwendet wird. Ich habe bei meinen Untersuchungen die käufliche rothe Gelatine, die wahrscheinlich mit Fuchsin gefärbt ist, benutzt. Unterwirft man einen in Wasser aufgequollenen Streifen solcher Gelatine einer starken Dehnung, so wird er deutlich pleochroitisch; lässt man denselben im gespannten Zustande austrocknen, so bleibt diese Eigenschaft erhalten. Allerdings ist die Differenz der Absorption eine geringe, indem sich die Farbenverschiedenheit nur auf eine Aenderung von Blassroth in ein dunkleres Roth beschränkt. Der hellste Farbenton tritt dabei immer in der Richtung, in welcher der Streifen gedehnt wurde, die stärkste Absorption senkrecht dazu ein. Wie nun an solchen gespannten Gelatinestreifen stets ein Zusammenfallen der Axenrichtungen des optischen Elasticitätsellipsoids mit der verschiedenen Absorption auftritt, so lässt sich auch ein ähnliches Verhalten an den pflanzlichen Membranen nachweisen. Die Orientirung des optischen Elasticitätsellipsoids in Zellwänden lässt sich leicht mit Hülfe eines Gypsplättchens feststellen, und man ist deshalb im Stande, in jedem einzelnen Falle jene Uebereinstimmung bequem zu controliren. In allen bisher von mir untersuchten Membranen war eine solche Uebereinstimmung in der Weise vorhanden, dass die Maximalabsorption in der Richtung der kleineren, die geringste Absorption in der Richtung der grösseren Axe der wirksamen Elasticitätsellipse erfolgte.

Färbt man eine beliebige Pflanzenfaser z. B. mit Eosin, so werden die Wandungen deutlich pleochroitisch, und zwar kann man diesen Pleochroismus ebensowohl an Längsschnitten in der Profil- und Flächenansicht als auch auf Querschnitten beobachten, da das optische Elasticitätsellipsoid ein dreiaxiges, dessen kleinste Axe in der Regel normal zur Fläche

1) Kundt, Pogg. Ann. Jubelb. p. 622. 1874.

der Wandung orientirt ist. Aehnliche Resultate erhält man mit einer grossen Anzahl von Farbstoffen, besonders aus der Gruppe der Anilinfarbstoffe; ja man kann die Fasern irgend eines beliebig gefärbten baumwollenen oder leinenen Zeugs, nachdem sie mit Wasser imbibirt sind, untersuchen, und man wird in den meisten Fällen einen deutlichen Pleochroismus beobachten können.

Besonderes Interesse bieten in dieser Hinsicht die von Kundt aufgeführten Farbstoffe, denen eine anomale Dispersion zukommt, doch muss ich hier darauf verzichten, einzelne Beispiele anzuführen, da meine Untersuchungen in dieser Hinsicht noch nicht abgeschlossen sind. Nur darauf möchte ich aufmerksam machen, dass sich unter jenen Stoffen auch Lösungen von Jod finden, dessen eigenthümliche Wirkung auf die Zellmembranen nachher ausführlicher besprochen werden soll.

Es dürfte nicht überflüssig sein, an dieser Stelle einige Worte über die Methode der Untersuchung zu sagen. Da man es stets mit mikroskopischen Objecten zu thun hat, so ist es am geeignetsten, nach der von Tschermak vorgeschlagenen Methode zu verfahren, indem man den Polarisator einschaltet und den Objecttisch dreht. Bequemer ist es allerdings in vielen Fällen, das obere Nicol zu benutzen, doch bringt dies, wenn man keine depolarisirende Schicht einfügt, manche Ungenauigkeiten mit sich, da bekanntlich das vom Spiegel des Mikroskops reflectirte Licht aus verschiedenen Gründen schon theilweise polarisirt ist. Für manche Objecte ist es sehr wünschenswerth, beide verschieden gefärbte Bilder direct nebeneinander betrachten und so auch geringe Aenderungen in der Farbennüance noch constatiren zu können. Ich habe zu diesem Zwecke eine Combination der Haidinger'schen Lupe mit einem gewöhnlichen Mikroskopocular angewandt. Das Kalkspathrhomboëder mit den die Endflächen bedeckenden Glaskeilen wurde dabei zwischen die Blendung und die Ocularlinse eingefügt und auf die erstere ein Diaphragma mit quadratischer Oeffnung gelegt. Ausserdem war noch eine Einrichtung getroffen, die ein bequemes Einschalten von Gypsplättchen ermöglichte. Mittelst dieses

„Dichroskopoculars“ ist man im Stande, auch die geringsten Farbenänderungen noch deutlich zu erkennen.

Abweichend von der oben charakterisirten Gruppe von Färbungen verhalten sich einige andere, von denen ich als Beispiel diejenige mit Berliner Blau hier besprechen will. Ruft man an Zellmembranen diese Färbung dadurch hervor[1]), dass man die Bildung des blauen Niederschlags in der Membran selbst stattfinden lässt, so zeigt sich an solchen intensiv blau gefärbten Zellwänden keine Spur von Pleochroismus. Worauf dies beruht, lässt sich mit Sicherheit noch nicht angeben, doch erscheint mir die Annahme nicht unberechtigt, dass hier infolge Einlagerung eines festen amorphen Niederschlags in die Membran eine pleochroitische Wirkung unterbleibt; es würden sich dann die auf solche Weise gefärbten Membranen ähnlich wie die sogenannten allochromatischen Krystalle verhalten.

Die interessantesten Erscheinungen zeigen sich bei einer dritten Gruppe von Färbungen, nämlich bei denen, die durch Jodpräparate hervorgerufen werden. Es ist bekannt, dass nicht blos die Stärkekörner, sondern auch viele Zellmembranen, letztere allerdings nur unter gewissen Bedingungen, sich mit Jod intensiv blau oder violett färben, dass hingegen andere Membranen, zu denen die sogenannten verholzten und cubicularisirten gehören, bei Behandlung mit Jod gelb oder braun werden. Merkwürdig ist es nun, dass sich diese beiden Färbungen hinsichtlich der verschiedenen Absorption des Lichtes in einem sehr wesentlichen Punkte unterscheiden. Während nämlich die gelb oder braun gefärbten Zellwände einen kaum bemerkbaren Pleochroismus besitzen, sind die blau oder violett gefärbten in ihrer optischen Wirkung mit Turmalin oder Herapathitplatten oder auch mit einem Nicol'schen Prisma zu vergleichen. Sie absorbiren nämlich den einen Strahl schon in sehr dünnen Schichten vollständig und lassen den anderen fast ungeschwächt hindurch. Als sehr geeignetes Object für die Beobachtung dieser Erscheinung möchte ich hier die dünnen schraubenlinigen Verdickungsbänder

1) Durch abwechselndes Eintauchen der Fasern in Lösungen von Eisenchlorid und Ferrocyankalium.

aus den sogenannten Spiralgefässen anführen. Man erhält dieselben am einfachsten auf folgende Weise: Man zerreisst irgend ein junges Blatt, und wird dabei häufig bemerken, dass an den Trennungsstellen spinnwebeartige Fäden mit herausgerissen werden; diese Fäden sind jene leicht abrollbaren Schraubenbänder, die in der Regel eine Dicke von nur wenigen Mikromillimetern haben.[1]) Bringt man diese Fäden in einen Tropfen frischer Chlorzinkjodlösung, so zeigen sie bald, im natürlichen Lichte betrachtet, eine dunkelblaugraue Färbung. Beobachtet man sie hingegen im polarisirten Lichte, so erscheinen sie, wenn die Schwingungsebene des Nicols mit der Längsrichtung zusammenfällt, fast farblos, nach einer Drehung um 90^0 dagegen vollkommen schwarz. Dass derartige Membranen in der That wie eine Turmalinplatte oder wie ein Nicol'sches Prisma wirken, lässt sich auf verschiedene Weise zeigen. Schaltet man zwischen Object und Nicol ein Gypsplättchen, z. B. Roth I. Ordnung, in der Diagonalstellung ein, so müssen, wenn die Membran gleichfalls als Nicol wirkt, die gefärbten Partien die Farben des Gypsplättchens zeigen, also bei rechtwinkliger Kreuzung der Schwingungsebenen Roth I. Ordnung, bei Drehung des Präparates um 90^0 ein helles Grün. Die Beobachtung bestätigt dies sofort. Bei Benutzung des oben beschriebenen Dichroskopoculars kann man beide Bilder direct nebeneinander sehen, und es empfiehlt sich dabei die Anwendung eines Gypsplättchens Roth II. oder III. Ordnung, weil diese als Complementärfarbe ein leuchtendes Grün zeigen; man sieht dann die Membran bei entsprechender Stellung in dem einen Bilde lebhaft roth, in dem anderen schön grün gefärbt. Ein ähnlicher Versuch lässt sich in folgender Weise ausführen. Bringt man zwischen zwei gekreuzte Nicols ein Gypsplättchen in der Diagonalstellung und darüber ein drittes Nicol, so zeigt sich bei einer gewissen Stellung des letzteren, nämlich wenn seine Schwingungsebene mit der des oberen Nicols übereinstimmt, die Interferenzfarbe des Gypsplättchens, also

1) Bei meinen Untersuchungen benutzte ich gewöhnlich solche Fäden aus dem Blatte einer Agave americana. Die Dicke derselben schwankte zwischen 0,002 und 0,004 mm.

z. B. Roth I.; dreht man es aus dieser Lage heraus um 90°, sodass jetzt seine Schwingungsebene mit der des unteren Nicols übereinstimmt, so wird das Gesichtsfeld natürlich schwarz. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man statt des Nicols eine mit Jod gefärbte Membran über dem Gypsplättchen dreht; in einer Stellung zeigt sie die Farbe dieser Krystallplatte, nach einer Drehung um 90° erscheint sie vollkommen schwarz.

Würde man pflanzliche Zellmembranen in der Weise präpariren können, dass sie bei grösserer Flächenausdehnung eine überall gleichmässige, im Laufe der Zeit sich nicht verändernde Färbung zeigten, so wären dieselben geradezu als Ersatz für Nicol'sche Prismen, ähnlich wie Herapathitplatten zu verwenden. Allein die Herstellung derartiger Präparate stösst auf unüberwindliche Schwierigkeiten, sodass ein praktischer Nutzen aus dieser merkwürdigen Eigenschaft der vegetabilischen Membranen nicht erwächst.

Es stimmt übrigens dieses Verhalten der gefärbten Membranen mit der optischen Wirkung des krystallinischen Jods selbst überein. Gewöhnliche Jodkrystalle sind bekanntlich vollkommen undurchsichtig, doch hat schon Sirks[1]) in einer kleinen Notiz, als Anhang zu einer Abhandlung über das Selen, mitgetheilt, dass Jod in sehr dünnen Krystallplatten starken Dichroismus besitze und sich ganz wie eine Turmalinplatte verhalte. Man kann sich derartige Krystalle leicht dadurch herstellen, dass man eine gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zwischen zwei fest aufeinander gepressten Glasscheiben auskrystallisiren lässt. Die sich bildenden Krystalle werden hierbei erst dann genügend durchsichtig, wenn sie an Stellen auftreten, die ungefähr Farben zwischen Roth II. und Roth III. Ordnung zeigen. Noch schöner tritt die Verschiedenheit der Absorption in Krystallen hervor, die in der Nähe von Roth I entstehen. An diesen findet man fast ganz genau dieselben Verhältnisse wie bei jenen pflanzlichen Membranen. In der einen Richtung sind sie nahezu farblos, bei einer Drehung um 90° erscheinen sie voll-

1) Sirks, Pogg. Ann. **143.** p. 439. 1871.

kommen schwarz. Im natürlichen Lichte betrachtet, zeigen sie eine ähnliche Mischfarbe wie die Membranen.

Diese merkwürdige Uebereinstimmung der mit Jod gefärbten Membranen und des krystallinischen Jodes legt die Vermuthung nahe, dass das Jod in jenen Membranen in Form kleiner Krystalle entweder als metallisches Jod oder als eine etwa dem Herapathit (schwefelsaures Jodchinin) optisch ähnlich wirkende Verbindung vorhanden ist. Das gänzlich abweichende Verhalten der gelb oder braun gefärbten Membranen würde dann vielleicht auf die Einlagerung des Jodes in gelöster Form zurückzuführen sein.

Alle jene Kryställchen müssten dann nicht blos untereinander gleichsinnig, sondern auch parallel mit den optischen Elasticitätsaxen der Membran orientirt sein. Würde sich diese Annahme als berechtigt erweisen, was die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein soll, so wäre damit die vielbehandelte Frage nach der Ursache der Färbungen durch Jod ihrer Lösung näher gerückt, und es dürfte nicht unwahrscheinlich sein, dass hierdurch auch interessante Aufschlüsse über die feinere Structur der Membranen selbst erlangt werden können.

VIII. *Ueber Reflexion des Lichtes im Inneren des Auges und einen neuen Versuch zur Erklärung der Haidinger'schen Polarisationsbüschel; von Robert Geigel.*

(Hierzu Taf. II Fig. 8—13.)

Dass von dem in das Auge eingedrungenen Lichte ein gewisser Theil die Netzhaut nicht erreicht, sondern vorher von den brechenden Flächen des Auges zurückgeworfen wird, ist bekannt; die direct wahrnehmbaren Producte des reflectirten Lichtes sind die Purkinje'schen Bildchen.

Dass aber von diesem reflectirten Lichte wieder ein Theil zum zweiten Male reflectirt werden und solchergestalt auf Umwegen dennoch zur Netzhaut gelangen und dort sogar

wahrnehmbar werden kann, ist meines Wissens noch nicht festgestellt worden.

Unbestreitbar ist eine solche zweite Reflexion nicht nur möglich, sondern sogar einfach nothwendig; ob aber das wieder gegen die Netzhaut reflectirte Licht dort sich geltend zu machen im Stande ist, möchte ich im Folgenden erörtern.

Im Auge reflectirtes Licht kann auf dreierlei Art zur Netzhaut gelangen. Die eingedrungenen Strahlen können nämlich reflectirt werden:

1) von der vorderen Linsenfläche und der Hornhaut,
2) von der hinteren Linsenfläche und der Hornhaut,
3) von der hinteren und vorderen Linsenfläche.

In allen drei Fällen wird parallel der Axe einfallendes Licht auf der Netzhaut Zerstreuungskreise erzeugen.

Es liegt die Frage nahe: Wie müssten in jedem der drei Fälle Lichtstrahlen ins Auge eintreten, wenn nicht ihr direct zur Netzhaut gelangter, sondern der reflectirte Theil dort zum Bilde vereinigt werden sollte? oder: wo müsste ein leuchtender Punkt sein, dessen Strahlen nach zweimaliger Reflexion auf der Netzhaut ein Bild des leuchtenden Punktes gäben?

Die Antwort ist auf folgende Weise nicht schwierig zu geben: Der parallel der Axe einfallende Strahl LA (Fig. 8) gehört zu einem Strahlenbündel, dessen Strahlen schliesslich auf der Netzhaut und in der Axe vereinigt werden, die aber nach der ersten Brechung nach einem Punkte V_0 convergiren. Der Strahl $QDCAB$ ist aber zuletzt in seiner Richtung und Lage identisch mit dem zuerst bei A eingetretenen Strahle und gelangt also zu demselben Punkte der Netzhaut, wie dieser. SV_0 lässt sich aus den optischen Constanten des Auges berechnen, sobald man dem Bogen SA eine bestimmte Grösse gibt, und dann gelangt man auf trigonometrischem Wege durch leichte, jedoch ziemlich langwierige Rechnung zur Lage der Punkte V_1, V_2 und V_3. Ein Strahl QD, der nach V_3 zielt, gelangt also schliesslich ebendahin, wie der parallel zur Axe bei A einfallende Strahl. Da ein homocentrisches Strahlenbüschel, wie man ebenfalls leicht rechnen kann, bei Refraction und Reflexion nahezu homocentrisch

bleibt, so werden alle Strahlen eines nach V_3 convergirenden Büschels nach zweimaliger Reflexion an der vorderen Linsenfläche unddder Hornhaut im Axenpunkte der Netzhaut vereinigt.

Ganz ähnlich findet man, dass (Fig. 9) alle von V_5 ausgehenden Strahlen, wenn sie an der hinteren Linsenfläche und an der Hornhaut reflectirt werden, im Axenpunkte der Netzhaut nahezu zur Vereinigung kommen, und ebenso (Fig. 10) alle nach V_5 convergirenden Strahlen, nachdem sie an der hinteren und vorderen Linsenfläche reflectirt sind.

Ich fand als (abgerundete) Werthe für SV_3 (Fig. 8) 3 mm, für V_5S (Fig. 9) $3^1/_2$ mm, für SV_5 (Fig. 10) 6 mm, unter Zugrundelegung der von Listing gegebenen Werthe für die optischen Constanten des Auges.

Eine genauere Berechnung, insbesondere über die Abweichung von der Homocentricität nach jeder Reflexion ist nicht schwierig, aber überflüssig, da schliesslich beim praktischen Versuche vorsichtiges Probiren sicherer zum Ziele führt, als die exacteste Rechnung.

Man kann sich nämlich Strahlenbüschel, die der Bedingung, nach einem bestimmten Punkte der Axe zu convergiren, genügen, durch Anwendung von Linsen herstellen, die so vor das Auge gehalten werden, dass ihr Brennpunkt mit dem Punkte V_3 (Fig. 8), resp. V_5 (Fig. 9) oder V_5 (Fig. 10) zusammenfällt, durch welche Linse man dann ein paralleles Strahlenbüschel eintreten lässt. Ein von der Linse in ihrem Brennpunkte erzeugtes Bildchen der Lichtquelle muss dann in allen drei Fällen auf der Netzhaut erscheinen. Ob das Netzhautbild dabei vergrössert oder verkleinert, verkehrt oder aufrecht erscheint, darüber orientirt man sich leicht durch Zeichnung, wie sie die Gesetze der Reflexion in Convex- und Concavspiegeln vorschreiben.

Es zeigt sich, dass von dem im Brennpunkte der angewendeten Linse erzeugten Bildchen auf der Netzhaut im ersten Falle ein nahezu gleich grosses verkehrtes, im zweiten Falle ein stark verkleinertes aufrechtes, im dritten Falle ein stark vergrössertes verkehrtes Bild entsteht. Die erste Bedingung für das Sichtbarwerden eines solchen Bildchens ist die, dass es durch seitliche Verschiebung von dem direct

zur Netzhaut gelangten Lichte, das dort als Zerstreuungskreis auftritt und viel intensiver ist, getrennt werden kann. Das wird sich in den beiden ersten Fällen nicht leicht oder gar nicht erreichen lassen.

Im ersten Falle muss der einfallende Strahlenkegel, um an der vorderen Linsenfläche reflectirt werden zu können, wenigstens noch die Pupillenöffnung treffen, und zwar darf er diese nicht sehr schief treffen, weil sonst die von der Hornhaut wieder zurückgeworfenen Strahlen nicht mehr durch die Pupillenöffnung gelangen.

Im zweiten Falle müssen sowohl die eindringenden Strahlen, als die an der hinteren Linsenfläche reflectirten, und diese sogar noch ein drittes Mal durch die Pupille. Die Axe des einfallenden Strahlenbüschels darf sich also von der Augenaxe nicht weit entfernen. Ausserdem wird das ohnehin schon sehr kleine Bildchen, das in V_5 entworfen ist, nochmals stark verkleinert.

Der dritte Fall ist günstiger gelagert. Ein einmal durch die Pupillenöffnung gegangenes Strahlenbüschel braucht diese nicht mehr zu passiren, ja überhaupt gar nicht mehr zu treffen, es kann auch seitlich derselben an der vorderen Linsenfläche reflectirt werden; da das Netzhautbildchen in diesem Falle verkehrt ist, so wird es, je weiter nach links z. B. das direct eingedrungene Licht durch schiefe Incidenz gerückt wird, desto weiter nach rechts gehen, es ist ausserdem grösser als das Original, und es war also Aussicht vorhanden, es aufzufinden.

Das war nun aber nicht allzu leicht. Ich nahm Linsen von kurzer Brennweite und brachte sie so vor das Auge, dass der Brennpunkt schätzungsweise mit V_5 der Fig. 10 zusammenfiel, und blickte gegen die Flamme einer Kerze oder Lampe. Nach zahllosen Versuchen und oftmals getäuscht durch andere dabei auftretende Bilder bin ich jetzt sicher, das zweimal reflectirte Bild gesehen zu haben und kann es mir jederzeit wieder herstellen. Von den Täuschungen, denen man dabei ausgesetzt ist, erwähne ich die wichtigsten. Ungemein häufig, insbesondere wenn das Auge durch langes Suchen ermüdet ist, trifft man plötzlich auf ein helles, scharf begrenz-

tes Bild der Kerzenflamme, das ungemein beweglich über das Gesichtsfeld flackert, nur bei ganz bestimmter Annäherung der Linse scharf ist, bei jeder weiteren Annäherung oder Entfernung derselben jedoch das Aussehen eines beleuchteten Wassertröpfchens annimmt. Es rührt auch in der That von nichts anderem her und ist dadurch leicht kenntlich, dass energisches Blinzeln seinen Platz verrückt oder es ganz entfernt.

Dann erschienen mir, beim Gebrauche einer biconvexen Linse, Bilder, die ganz den Erwartungen zu entsprechen schienen; sie waren schwächer, bedeutend grösser als das Original und erschienen verkehrt. Indessen gelang es nicht, sie aus der Peripherie der gebrauchten Linse herauszubringen; es sind eben Bilder, die durch Spiegelung in der Hornhaut nach der gebrauchten Linse hin und von da wieder zurück, entstehen. Sie sind dadurch kenntlich, dass sie an der Peripherie der Glaslinse abbrechen, oder wenn man zwischen Auge und Linse ein undurchsichtiges Blatt einschiebt, von diesem theilweise verdeckt werden.

Endlich glückte es mir, auch das richtige Bild wahrzunehmen. Aus dem Ocular eines terrestrischen Fernrohres entfernte ich alle Linsen bis auf eine convex-concave, deren Brennweite auf der concaven Seite etwa 10 mm ist; dieselbe ist in ein kurzes Rohr gefasst, in welchem ein Diaphragma von etwa 2 mm Durchmesser sich befindet. Mit diesem, welches ich also etwa 4 mm vor das Auge halte, blicke ich aus einer Entfernung von nicht unter sechs Schritten gegen die Flamme einer Lampe, sodass das Licht von oben oder seitwärts ins Auge eindringt. Durch Probiren findet man dann ein freilich sehr lichtschwaches und nicht scharf begrenztes Bild der Flamme, das allen Anforderungen entspricht. Es ist grösser als das von der Linse entworfene Bildchen, erscheint verkehrt, denn das von der Linse erzeugte ist umgekehrt; dies wird, wie oben erwähnt, nochmals umgekehrt, also aufrecht, das Auge nimmt es also umgekehrt wahr. Lässt man das Licht sehr schief einfallen, so gelingt es, das Bildchen weit über die Peripherie der Glaslinse herauszubringen, ja dasselbe auf die Wände oder den Boden des Zimmers scheinbar zu projiciren. Dass das Bildchen nicht scharf ist,

kann nicht auffallen, da bei jeder Reflexion die Homocentricität gestört wird, und weil man wegen der nothwendigen schiefen Incidenz des Lichtes gezwungen ist, auf den centralen Theil der Strahlen zu verzichten und grösstentheils Randstrahlen zu verwenden.

Das oben erwähnte Diaphragma spielt eine wichtige Rolle. Während nämlich beim reflectirten Lichte alle Strahlen, die von einem Punkte der Lichtquelle ausgehen, wieder in einem Punkte des Bildes (wenigstens nahezu) vereinigt werden, wird beim direct hindurchgegangenen Lichte jeder Punkt des von ihm bewirkten Zerstreuungskreises von je einem Strahle jedes Punktes des Objectes getroffen. Verkleinert man also das Object, so wird dadurch die Helligkeit des reflectirten Bildchens nicht beeinflusst, während die des Zerstreuungskreises verringert wird, wodurch man verhindert, dass er das Auge blendet und das lichtschwache Bildchen nicht wahrnehmen lässt. Statt der Benutzung des Diaphragmas empfiehlt sich daher auch die Benutzung einer sehr entfernten kleinen Lichtquelle, etwa einer entfernten Gaslaterne oder in sternheller Nacht des Jupiters.

Anders wird die Sache, wenn nicht das reflectirte Licht, sondern, was beim gewöhnlichen Gebrauche des Auges stattfindet, das direct hindurchgegangene Licht auf der Netzhaut zur Vereinigung kommt, während das reflectirte einen Zerstreuungskreis bildet. Es fragt sich, ob auch dann das letztere wahrnehmbar gemacht werden kann.

Zuerst wird es nothwendig sein, sich über das Intensitätsverhältniss des direct hindurchgegangenen und reflectirten Lichtes Anhaltspunkte zu verschaffen.

Um einen Ausgangspunkt für die Rechnung zu haben, berechnete ich das Intensitätsverhältniss zwischen dem direct hindurchgegangenen und reflectirten Theile eines einzelnen Strahles und wählte, so ziemlich aus keinen anderen als Bequemlichkeitsrücksichten, einen solchen, der, nachdem er die Hornhaut durchdrungen, parallel der Augenaxe in die Linse eintritt, und zwar 9^0 seitwärts der Axe, somit mit einem Einfallswinkel von ebenfalls 9^0 (Fig. 11). Ich fand als Werthe für die Einfalls- und Brechungswinkel:

$i_1 = 15^0\ 22'\ 44''$, $\qquad r_1 = 16^0\ 45'\ 39''$,
$i_2 = 26^0\ 13'\ 33''$, $\qquad r_2 = 28^0\ 48'\ 11''$,
$i_3 = \ 1^0\ 30'\ 43''$, $\qquad r_3 = \ 1^0\ 38'\ 38''$.

Hieraus berechnet sich, wenn man die Intensität des directen Strahles $BX = 1$ setzt, nach der Fresnel'schen Formel für die Intensität des reflectirten Lichtes:

$$J^2 = \tfrac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)}\right]$$

als Verhältniss der Intensität des Strahles BX zu der des Strahles DY (abgerundet): $1:0{,}000\,005$.

Dieses an und für sich schon recht ungünstige Verhältniss wird noch schlimmer für Strahlen, die der Axe noch näher liegen, günstiger für weiter aussen liegende und auch theilweise für schief eintretende Strahlen. Nehmen wir indessen einmal als Durchschnittswerth das oben gefundene Verhältniss an. Jedenfalls ist Licht, das fünfmillionen mal schwächer ist als das directe, nicht mehr wahrnehmbar. Allein man bedenke folgendes:

Ist das Auge für eine Lichtquelle richtig accomodirt, so kommen in einem bestimmten Punkte der Netzhaut zur Vereinigung alle Strahlen, die von einem bestimmten Punkte des Objectes ausgehen. Jeder Punkt des Objectes verursacht aber vermöge des reflectirten Theiles des von ihm ausgehenden Lichtes auf der Netzhaut einen Zerstreuungskreis, sodass also der vorhin betrachtete Punkt derselben ausserdem noch getroffen wird von je einem Strahle eines jeden Punktes der Lichtquelle. Ist das der Fall, so wird, wenn wir ein Object von constanter Helligkeit und Grösse annehmen, in jedem Punkte der Netzhaut das Verhältniss der Stärke des directen zu der des reflectirten Lichtes ebenfalls bestimmt sein $1:x$, wobei x im allgemeinen nicht $= 0{,}000\,005$ ist, sondern nur dann, wenn dort ebensoviele reflectirte als directe Strahlen zusammentreffen. Es werde jetzt das Object ohne Aenderung seiner Helligkeit vergrössert, etwa 100 mal. Von directem Lichte treffen nicht mehr und nicht hellere Strahlen wie vorher besagten Netzhautpunkt, wohl aber wird derselbe von 100 mal mehr reflectirten Strahlen getroffen, und

das Verhältniss beider Intensitäten wird nun $1:100.x$. Daraus folgt unmittelbar, dass bei genügender Vergrösserung der Lichtquelle das Verhältniss für das reflectirte Licht so günstig werden kann, dass letzteres wahrnehmbar wird.

Genaueres gibt folgende Betrachtung:

In Fig. 12 sei *aa* die Pupillenöffnung. Alle von einem leuchtenden Punkte *l*, der in der Axe liegt, ausgehenden Strahlen kommen einerseits im Punkte *c* der Netzhaut zur Vereinigung, andererseits möge der reflectirte Theil derselben den Zerstreuungskreis *bb* erzeugen.

Abgesehen von der Intensität der beiden Strahlenarten, ist dann die Dichtigkeit der Strahlen in *c* dargestellt durch die Grösse des Kreises *aa*, während sie im Zerstreuungskreise aa/bb ist. Wäre nun statt des leuchtenden Punktes ein leuchtender Kreis *dd*, welcher $= bb$ ist, vorhanden, so würde die Dichtigkeit der Strahlen im Zerstreuungskreise $(aa/bb).dd = aa$ sein, also ebenso gross, wie in *c*, und jetzt wäre die relative Helligkeit in demselben blos noch abhängig vom Intensitätsverhältnisse eines directen zum reflectirten Strahle. Unter Beibehaltung des oben angenommenen Durchschnittsverhältnisses würde sich jetzt die Intensität des vereinigten zu dem des reflectirten Lichtes verhalten wie 1:0,000005. Wäre aber der Kreis *dd* nicht $= bb$, sondern vielleicht 2000 mal grösser, sein Durchmesser also rund 45 mal grösser (*ee* möge dies darstellen), und könnten alle Strahlenbüschel, die von *ee* ausgehen, noch den empfindlichen Theil der Netzhaut treffen, beziehungsweise die resultirenden Zerstreuungskreise sich ganz oder theilweise decken, was wohl möglich ist, wenn man bedenkt, dass die Strahlen, welche die Zerstreuungskreise bilden, nach der Brechung an Hornhaut und vorderer Linsenfläche noch zweimal reflectirt werden, so würden die beiden Intensitäten sich verhalten wie 1:0,01, und solches Licht wäre bei mittleren Helligkeiten noch wahrnehmbar. Und dieser Fall ist erreichbar. Betrachtet man den hellen Himmel, so fallen hinlänglich viele Zerstreuungskreise reflectirten Lichtes übereinander.

Man könnte denken: Da das Gesichtsfeld 150^0 betragen kann, und da hierfür *ee* sehr gross ist, so müsste unter Um-

ständen das reflectirte Licht sogar noch stärker sein, als das directe. Allein der Verstärkung des ersteren durch Erweiterung des Gesichtsfeldes ist eben durch den Umstand eine Grenze gesetzt, dass je weiter nach aussen in *ee* der Mittelpunkt eines Strahlenbüschels liegt, ein umso kleinerer Theil seines Zerstreuungskreises mit *bb* sich deckt, also zur Verstärkung wirksam wird. Je weiter vom Auge entfernt *l* liegt, desto kleiner wird zwar der Winkel, unter dem *ee* erscheint, desto kleiner wird aber auch das directe Bild auf der Netzhaut, desto mehr Punkte des Objectes senden ihre Strahlen auf ein Netzhautelement, desto grösser muss also *ee* werden, wenn obiges Intensitätsverhältniss beibehalten werden soll, sodass der Winkel, unter dem *ee* dem Auge erscheint, von der Entfernung des Objectes vom Auge nicht abhängig ist, sondern von der Grösse des Zerstreuungskreises *bb*.

Aus dem Gesagten folgt also:

Beim Sehen gegen grosse helle Flächen, z. B. gegen den hellen Himmel, kann das in der Linse zweimal reflectirte Licht den Gesichtseindruck beeinflussen.

Indessen erfordert die Frage, wie sich das reflectirte Licht bemerkbar macht, eine eingehendere Erörterung.

Die Linse ist doppelbrechend, zwischen zwei Turmalinen liefert sie das Ringsystem einaxiger Krystalle; sie besteht ja auch aus lauter sechsseitigen Säulchen, die in jeder Linsenschicht vom Mittelpunkte strahlenförmig ausgehen. Das in ihr reflectirte Licht muss also ganz bestimmten Gesetzen folgen, die ich seinerzeit in meiner Dissertation[1]) abgeleitet habe. Das Resultat meiner dortigen Untersuchungen bin ich genöthigt, hier in aller Kürze zu wiederholen, während ich im übrigen auf genannte Schrift selbst verweise.

Ich fand: Im Inneren eines einaxigen Krystalles kann sowohl der ordentliche wie der ausserordentliche Strahl nur dann einfach reflectirt werden, wenn die Schwingungen desselben vor sich gehen entweder parallel der reflectirenden Fläche oder in einer Ebene, die senkrecht zur reflectirenden

---

R. Geigel, Ueber Reflexion des Lichtes im Inneren einaxiger Krystalle. Würzburg 1883.

Fläche steht. In jedem anderen Falle wird der Strahl (ausserordentlicher oder ordentlicher) durch die Reflexion in zwei Theile zerlegt, einen ordentlichen und einen ausserordentlichen.

Unter der Annahme, dass die Linse negativ einaxig sei, gibt Fig. 13 den Verlauf des Vorganges, der Deutlichkeit halber natürlich mit starker Uebertreibung der jedenfalls sehr geringen Doppelbrechung; mit *o* ist jedesmal ein ordinärer, mit *e* ein extraordinärer Strahl bezeichnet.

Aus der Lage der sechsseitigen Säulchen darf wohl geschlossen werden, dass die optische Axe der Linse in jedem Punkte die Richtung, wie das dort befindliche Element hat, also für irgend einen Punkt der Oberfläche die Richtung der Tangente an den durch diesen Punkt und den zugehörigen Scheitel der Linse gelegten Bogen. In diesem Falle, jedoch auch dann, wenn die optische Axe der Linse parallel der Linsenaxe oder senkrecht zu derselben wäre, sieht man, dass bei der Reflexion eine weitere Zerlegung nur dann nicht stattfindet, wenn der einfallende Strahl *s*, somit der ganze Reflexionsvorgang mit der Linsenaxe in einer Ebene liegt; bei jeder anderen schiefen Incidenz, also für die allermeisten Strahlen, tritt die geschilderte Zerlegung ein.

Und zwar wird ein bei *A* eintretender Strahl *s* durch Doppelbrechung in zwei zerlegt, einen ordentlichen und einen ausserordentlichen; jeder dieser beiden wird bei *B* durch Reflexion abermals in zwei Theile zerlegt, sodass bei *C* vier Strahlen ankommen, wo jeder derselben wieder durch Reflexion zerlegt wird; somit kommen bei *D* acht Strahlen an, vier ordentliche und vier ausserordentliche. Von diesen acht Strahlen sind nun immer je zwei so beschaffen, dass sie, falls sie zusammentreffen, zu Interferenz geeignet sind. Betrachtet man die Strahlen 1 und 3, so sieht man, dass beide von dem ausserordentlichen Strahle zwischen *A* und *B* herrühren, also ursprünglich gleiche Polarisationsebene hatten; bei *B* wurden sie auf verschiedene, bei *C* wieder auf gleiche Polarisationsebene gebracht; ebenso das Strahlenpaar 2 und 4. In ganz der gleichen Weise findet sich, dass das Strahlen-

paar 5 und 7 ursprünglich vom ordentlichen gebrochenen Strahl herrührt, zwischen B und C verschiedene Polarisationsebene hatte und bei C wieder auf gleiche Polarisationsebene gebracht wurde; ebenso das Paar 6 und 8.

Jedes der vier Strahlenpaare erlangt zwischen B und C einen gewissen Gangunterschied, der, da wegen der geringen Doppelbrechung B und C sehr eng begrenzt sind, für jedes Strahlenpaar derselbe ist.

Es muss erwähnt werden, dass das Strahlenpaar 1 und 3, sowie das Paar 5 und 7, obwohl das erstere vom ausserordentlichen, das letztere vom ordentlichen gebrochenen Strahl kommt, dennoch mit demselben Gangunterschiede interferirt. Der Strahl 1 erleidet bei B eine Verzögerung von einer halben Wellenlänge, ebenso der Strahl 3 bei C; beide befinden sich also, abgesehen von dem zwischen B und C erlangten Gangunterschiede, in gleicher Phase. Strahl 5 erleidet keine Verzögerung, Strahl 7 zweimal eine solche von je einer halben Wellenlänge bei B und C; also auch diese beiden befinden sich in gleicher Phase, abgesehen vom Gangunterschiede, den sie zwischen B und C erlangen, und mit dem sie interferiren, wenn sie zusammentreffen.

Ob nun gerade die genannten Strahlenpaare auf der Netzhaut zusammentreffen, ist sehr fraglich. Aber jedenfalls gibt es immer einen parallel mit s einfallenden, also von demselben Punkte des Objectes kommenden Strahl s', von welchem der Theil 1 mit dem Theile 3 des Strahles s auf der Netzhaut zusammentrifft, und so findet sich auch immer für jeden anderen Strahl ein coordinirter, der mit ihm gerade auf der Netzhaut zusammentrifft.

Ist das bei A eintretende Licht selbst schon polarisirt, so tritt dieselbe Zerlegung ein, und die austretenden Strahlenpaare interferiren ebenfalls nur mit dem zwischen B und C erlangten Gangunterschiede.

Also: Mag in die Linse unpolarisirtes oder polarisirtes Licht eintreten, immer treten nach zweimaliger Reflexion Strahlen aus, die zur Interferenz geeignet sind. Nehmen wir homogenes Licht an, so müssen die Interferenzerscheinungen in hellen und dunklen Kreisen bestehen, voraus-

gesetzt, dass sowohl vorderer als hinterer Linsenrand gleichmässig gekrümmt sind. Ist dies nicht der Fall, sind vorderer oder hinterer Linsenrand oder beide im Verticaldurchschnitte stärker gekrümmt als im horizontalen, so müssen elliptische Ringe entstehen, deren horizontaler Durchmesser länger ist.

Da die Doppelbrechung der Linse jedenfalls ungemein gering ist, so gehören schon grosse Wege der Strahlen zur Interferenz, und die Ringe werden sehr breit werden. Tritt in die Linse Licht ein, welches in irgend einer Richtung polarisirt ist, z. B. in der Verticalebene, so ist von vornherein klar, dass die Erscheinung in der verticalen derjenigen in der horizontalen Richtung complementär sein muss; denn während die Polarisationsebene der einfallenden Strahlen für die ganze Linse dieselbe ist, bilden die Hauptschnitte der doppelbrechenden Elemente in der Verticalen und Horizontalen einen Winkel von 90^0 miteinander.

Und jetzt darf ich wohl die Ansicht als eine nicht unbegründete aussprechen, dass nämlich die Haidinger'schen Polarisationsbüschel nichts anderes sind, als die Interferenzerscheinung, welche von polarisirtem, in die Linse eingetretenem und in derselben zweimal reflectirtem Lichte herrührt.

Tritt unpolarisirtes Licht ein, so haben wir lediglich die Erscheinung des gelben Fleckes und dessen, was damit zusammenhängt.

Diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit, da sie im Stande ist, einiges, was bis jetzt unerklärt war, zu erklären:

1. Hr. H. v. Helmholtz sagt in seiner physiologischen Optik, dass ihm ausserhalb des gelben Fleckes ein weiterer hellerer Ring bemerkbar ist, für den ein anatomisches Substrat nicht auffindbar ist. Ist nun der gelbe Fleck als erster dunkler Ring (bei blauem Lichte) zu betrachten, so folgt natürlich, dass ausserhalb desselben der erste helle Ring liegt, der dann blau sein muss.

2. In demselben Werke gibt Hr. v. Helmholtz an, dass es ihm nie gelungen ist, in anderem als blauem Lichte die Haidinger'schen Büschel zu sehen, z. B. nie in rothem. Ich sagte oben, dass infolge der sehr schwachen Doppel-

brechung die Interferenzringe sehr breit würden. Im rothen Lichte aber noch viel breiter als im blauen. Man kann als Verhältniss von der Wellenlänge eines Strahles im rothen zu der eines solchen im blauen Theile des Spectrums rund annehmen 1 : 0,5. Da also, wo blaue Strahlen einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge haben und einen dunklen Ring bilden, werden rothe Strahlen einen Gangunterschied von einer viertel Wellenlänge haben und einen neutralen Ring bilden, dessen Helligkeit durch Aenderung der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes nicht beeinflusst wird.

Ich bemerke hier, dass die Mitte des Zerstreuungskreises durch Interferenz nicht beeinflusst wird, denn dorthin kommen nur Strahlen, deren Reflexionen in Ebenen vor sich gehen, die durch die Linsenaxe gehen, und in denen eine Zerlegung bei der Reflexion nicht stattfindet.

3. Das baldige Verschwinden der Haidinger'schen Büschel sowohl, wie des gelben Fleckes.

Wie gesagt, ist das Sichtbarwerden des reflectirten Lichtes abhängig von einer gewissen Grösse des Gesichtsfeldes und dabei von einer mittleren Helligkeit des Objectes. Ich machte nun folgende Erfahrung. Wenn ich die Haidinger'schen Büschel mit einem Auge beobachte, so kann ich sie, wenn sie mir verschwunden sind, ohne Aenderung der Polarisationsebene wieder hervorrufen, wenn ich das andere Auge kurze Zeit öffne und wieder schliesse. Die Büschel erscheinen dann wieder für kurze Zeit. Dasselbe thut in unpolarisirtem Lichte der gelbe Fleck. Weshalb? Beim Oeffnen des zweiten Auges wird plötzlich die Pupille des Beobachtenden enger, dadurch wird die Stärke des direct durchgegangenen Lichtes vermindert, die Zerstreuungskreise des reflectirten Lichtes kleiner, aber nicht schwächer. War vorher die Helligkeit für die Wahrnehmung des reflectirten Lichtes zu gross, so wird sie jetzt hierfür günstiger, und das reflectirte Licht wird so lange sichtbar, bis die Pupille zu ihrer vorigen Grösse zurückgelangt ist.

4. Das plötzliche Aufblitzen des gelben Fleckes, wenn das ausgeruhte Auge unvorbereitet eine sehr helle Fläche

ansieht, lässt sich ebenso erklären. Nur wird in diesem Falle die Pupille noch stärker verengert.

5. Eine Erscheinung, die ich selbst an meinem Auge beobachtete, ist die, dass bei den Haidinger'schen Büscheln allemal die Farbe, welche gerade vertical steht, durch die Mitte des Gesichtsfeldes hindurchzugehen und die andere, eben horizontale Farbe zu trennen scheint. Da es wahrscheinlich ist, dass die Linse im Verticaldurchschnitte stärker gekrümmt ist, als im horizontalen, so rücken die Interferenzringe von oben und unten her der Mitte näher, als von rechts und links, und der innerste kann sich der Mitte so weit nähern, dass er von oben und unten her durch sie durchzugehen scheint. Es mag dies übrigens individuell verschieden sein, wie aus den verschiedenen Beschreibungen, die man von den Haidinger'schen Büscheln finden kann, hervorzugehen scheint.

6. Dieselbe Annahme von der verschiedenen Krümmung der Linse erklärt die ebenfalls von Hrn. v. Helmholtz gemachte Beobachtung, dass ihm der gelbe Fleck nicht kreisrund, sondern mehr rhombisch erscheint, mit kürzerer verticaler und längerer horizontaler Diagonale. Es dürfte dies vielleicht auf elliptische Gestalt desselben mit kürzerer Vertical- und längerer Horizontalaxe zurückzuführen sein.

In dasselbe Gebiet der Erscheinungen gehört eine andere Beobachtung, die ich machte. Wenn ich eine grosse, sehr helle Fläche ansehe und dann ebenso, wie eben in 3. beschrieben, die Pupille des beobachtenden Auges verengere, so sehe ich für kurze Zeit äusserst schwache regenbogenartige Streifen, die das Gesichtsfeld durchziehen, und zwar, wie mir scheint, in Gestalt einer Hyperbel mit horizontaler Axe. Ich halte sie für Interferenzerscheinungen, die jedoch nicht von dem Lichte herrühren können, das allein in der Linse reflectirt ist; denn in diesem können nur Interferenzen von Strahlen ganz kurzer Wellenlänge sichtbar werden. Er wäre vielleicht möglich, sie so zu erklären: Von dem Lichte, welches bei B (Fig. 13) reflectirt wird, wird ein Theil bei C wieder reflectirt. Der grössere Theil tritt bei C aus und gelangt zur Hornhaut; hier wird wieder ein Theil reflectirt, allerdings

ohne neue Zerlegung, jedoch unter Beibehaltung der früher erlittenen, gelangt dann wieder in die Linse, wird dabei durch doppelte Brechung abermals zerlegt und kann dann mit dem schon bei C reflectirten Theile, mit dem er eines Ursprunges ist, zur Interferenz kommen. Dabei werden die Gangunterschiede infolge der grösseren Wegunterschiede rascher wachsen, und es könnten Interferenzen auch von Strahlen grösserer Wellenlänge sichtbar werden.

Indessen, ich bin hier meiner Sache nicht absolut sicher, die Erscheinung ist, wie gesagt, noch viel schwächer und flüchtiger, als die der Haidinger'schen Polarisationsbüschel.

IX. *Untersuchungen über den Einfluss der Feuchtigkeit auf den Längenzustand von Hölzern und Elfenbein;*

von Rudolf Hildebrand.

(Hierzu Taf. II Fig. 14.)

I. Einleitung.

Die Hölzer unterliegen bezüglich ihrer Ausdehnung nicht nur den Einflüssen der Wärme, sondern auch denen der Feuchtigkeit. Und zwar sind letztere Einflüsse die bei weitem bedeutenderen, denn sie können in den äussersten Fällen bis 2 Proc. der Länge, gemessen in Richtung der natürlichen Fasern, betragen, während die bisher ermittelten Aenderungen durch Wärme selten 1 Prom. erreichen. Es liegen bisher meines Wissens nur drei Arbeiten[1]) vor, welche die Längenänderungen des Holzes vom trockenen zum nassen Zustande behandeln.

Die älteren unter diesen Arbeiten sind die von Laves und Weissbach. Letzterer behandelt die Angelegenheit vom rein technischen Standpunkte aus, verwendet sehr be-

---

1) Laves, Polyt. Centralbl. p. 798. 1837; Weissbach, Polyt. Centralbl. **6.** p. 570. 1845; Villari, Pogg. Ann. **133.** p. 400. 1868.

trächtliche Holzklötze zu seinen Untersuchungen und benutzt ein ziemlich rohes Messungsverfahren. Das Hauptinteresse lag für ihn überdies in der Feststellung der Gewichtszunahme, welche die Hölzer durch längeres Liegen im Wasser erleiden. Auch sorgt er nicht in zureichender Weise für völlige Austrocknung der Hölzer und legt letztere, nachdem sie getrocknet sind, in fliessendes Wasser. Auch Laves trocknet die Hölzer nicht genügend aus. Er nimmt an, dass sie durch längeres Liegen in einem Raume mit Zimmertemperatur den Zustand grösster Trockenheit und Kürze erreichen. Um den Hölzern Feuchtigkeit zuzuführen, legt er sie in einen feuchten Keller. Er kommt aber im Verlaufe seiner umfänglichen Versuche zu dem Ergebniss, dass die Feuchtigkeit ein Factor sei, der den Längenzustand der Hölzer beträchtlich beeinflusse, und dass dieser Einfluss bei ungenügender Vorsicht so mächtig werden könne, dass er hölzerne Bauwerke plötzlich zu zerstören vermöge. Die dritte Arbeit über den Gegenstand stammt von Villari her. Er trocknet die Hölzer, indem er mit Hülfe höherer Temperaturen das Imbibitionswasser verdampft, ein Verfahren, durch welches die Holzfaser der chemischen Veränderung sowohl als der Veränderung durch die physikalische Einwirkung der Wärme ausgesetzt ist. Um die Hölzer nach der Austrocknung wieder zu verlängern, legt er sie ebenfalls in Wasser.

Die Beobachtungen, deren Resultate in der vorliegenden Arbeit mitgetheilt sind, wurden auf die freundliche Anregung des Hrn. Prof. F. Kohlrausch unternommen und hatten einen dreifachen Zweck:

1) wollten sie in einer den Physiker befriedigenden Weise, zunächst von einem rein quantitativen Interesse geleitet, die Längenunterschiede von Hölzern in völlig trockenem Zustande und dem Zustande der Feuchtigkeit, der aus gesättigter feuchter Luft stammte, feststellen und die diesen Längenänderungen entsprechenden Schwankungen des von den Zellwänden aufgenommenen Wasserquantums bestimmen, sowie den Einfluss der völligen Tränkung der Hölzer mit Wasser ermitteln.

2) verfolgten sie den Zweck, zu untersuchen, ob und in

wie weit Hölzer durch die täglichen Schwankungen der Luftfeuchtigkeit in ihrem Längenzustande und Gewichte beeinflusst werden.

3) wollten sie untersuchen, ob und in wie weit eine geeignete Behandlung des Holzes, als z. B. Politur, Lacküberzug, Tränkung mit Paraffin u. s. f. das Holz vor den Einflüssen der Luftfeuchtigkeit in Bezug auf Länge und Gewicht zu schützen vermöchte.

Alle diese Untersuchungen beziehen sich auf die Ausdehnungen und Zusammenziehungen, welche die Hölzer in Richtung ihrer Fasern erleiden, während die Aenderungen, welchen die Hölzer in Richtung der Radien des Stammquerschnittes und im Stammquerschnitte senkrecht zu diesen in Richtung des Stammumfanges durch Feuchtigkeitseinflüsse unterliegen, nicht berücksichtigt wurden, obwohl sie bei weitem bemerkbarer sind als die Längenänderungen. Diese Beschränkung schien mir namentlich durch die praktische Erwägung gerechtfertigt zu sein, dass es in der That niemandem einfallen wird, Hölzer, von denen er eine möglichst gute Constanz der Längen wünscht, in anderer Richtung als der der Fasern verwenden zu lassen. Das „Quellen“ und noch mehr das „Schwinden“ der Hölzer senkrecht zur Richtung der Fasern sind zu bekannte Thatsachen, als dass man sich bei Holzconstructionen von diesen Einflüssen nicht von vornherein möglichst frei zu halten suchte.

Bietet der erste Punkt vom naturwissenschaftlichen Standpunkte aus unzweifelhaft ein gewisses Interesse dar, so ist es namentlich der zweite Punkt, welcher das Interesse des Physikers, des Geodäten, überhaupt aller derer, welche Präcisionsmessungen machen, in Anspruch nehmen muss. Denn wenn die Hölzer in der That vermittelst ihrer hygroskopischen Eigenschaft in den Längen nachweisbaren Schwankungen mit der Veränderung der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind, so muss dieser Umstand bei allen Untersuchungen zur Vorsicht mahnen, bei denen Hölzer als Maassstäbe oder als Träger von solchen in Anwendung zu kommen pflegen.

II. Das Untersuchungsverfahren.

Die Beobachtungen wurden im Sommersemester 1886 und im darauffolgenden Wintersemester im physikalischen Institute der Universität zu Würzburg ausgeführt und zwar in einem mit den Fenstern nach Norden gelegenen Erdgeschoss, welches sich durch eine ausserordentliche Gleichmässigkeit der Zimmerwärme auszeichnete. Die im Sommer zwischen den heissesten und kühlsten Tagen in diesem Raume vorkommenden Temperaturschwankungen bezifferten sich noch nicht auf 5° C., ein Umstand, der der Sicherheit meiner Beobachtungen sehr zu statten kam, indem er mich vor beträchtlicheren Veränderungen des benutzten stählernen Grundmaassstabes durch Temperaturwechsel und vor zu jähen Feuchtigkeitsänderungen der Luft, die von ungünstigem Einflusse auf mein Untersuchungsmaterial hätten sein können, bewahrte.

Was das Untersuchungsmaterial selbst anlangt, so musste ich darauf bedacht sein, den Stäbchen, welche ich beobachten wollte, keine zu grosse Stärke zu geben, damit die Gesammtheit der Holzfasern der umgebenden Feuchtigkeit möglichst leicht zugänglich wäre. Der durch diesen Gesichtspunkt bedingte mässige Querschnitt gestattete wiederum eine nur knapp bemessene Länge der Hölzer, wenn der Gefahr der Verbiegung möglichst vorgebeugt werden sollte. Die Stäbchen erhielten daher einen quadratischen Querschnitt von beiläufig 5 mm Seitenlänge[1]) und eine Länge von 220 mm. Sie wurden, wenn es der Wuchs des Holzes erlaubte, aus einem gespaltenen Stück mit möglichster Vorsicht so zurecht gehobelt, dass womöglich alle Fasern nur an den quadratischen Endflächen und nirgends an den prismatischen Seitenflächen quer durchschnitten wurden.

Die Messungen selbst wurden mit einem Comparator ausgeführt, welcher aus zwei Mikroskopen, die auf einer Stahlschiene befestigt waren, bestand. Die Mikroskope waren von genügender Vergrösserung und mit je einer Theilung

1) Nur einige der Hölzer waren von etwas geringerem Querschnitt, wodurch sich ihr leichteres Gewicht erklärt.

von 80 Theilstrichen versehen. Der Abstand je zweier benachbarter Theilstriche betrug 0,0945 mm. Die Ablesungsfehler bei einer einzelnen Ablesung werden sich in seltenen Fällen (nach einiger Uebung) bis auf zwei Zehntel der Entfernung zweier Theilstriche (0,02 mm) belaufen haben, sodass in den ungünstigsten Fällen die durch zwei aufeinanderfolgende Beobachtungen gesuchte Längendifferenz auf derselben Seite eines Stäbchens, mit einem möglichen Fehler von 0,04 mm behaftet sein kann. Als Marken für die Ablesung mittelst der Mikroskope benutzte ich, nach mannigfachen Versuchen, sorgfältig in Siegellack mit einer feinen Spitze eingerissene Striche. Der Siegellack war in Aether gelöst und mit einem Pinsel in mässiger Stärke an den Enden der Stäbchen aufgetragen und sorgfältig getrocknet worden, bevor die Marke hergestellt wurde.

Nachdem die Stäbchen in der angegebenen Weise an den Enden der vier Seitenflächen mit je zwei solchen Marken, die möglichst genau in der Entfernung von 200 mm angebracht wurden, versehen waren, wurden sie zunächst auf allen vier Seiten zwischen den Marken gemessen und dann gewogen. Alsdann kam es mir darauf an, die zunächst im lufttrockenen Zustande befindlichen Hölzer, welche übrigens sämmtlich von seit langer Zeit geschlagenen Bäumen stammten, wirklich auszutrocknen, d. h. das ihnen in den Zellwänden noch imbibirte Wasser zu entziehen.

Zu diesem Zwecke hängte ich die Stäbchen in einen zweckmässig gestalteten Recipienten der Geissler'schen Quecksilberluftpumpe, welcher auf seinem Boden mit concentrirter Schwefelsäure bedeckt war. Die so bewirkte Austrocknung im luftleeren Raume war gewöhnlich nach Verlauf einiger Tage beendet und wurde mit der Wage festgestellt. Dabei wurde vor der Herausnahme der Stäbchen aus dem Recipienten die Vorsicht gebraucht, dass die wieder zugelassene Luft mit Hülfe von Trockenflaschen von aller Feuchtigkeit befreit war.

Die Hölzer selbst zeigten in diesem Zustande der völligen Austrocknung eine solche Begier, Wasserdampf aus der Luft aufzusaugen, dass sie so ohne weiteres nicht gewogen

werden konnten, weil wegen der hastigen Aufnahme von Feuchtigkeit und der damit verbundenen Gewichtszunahme die Ausführung einer genauen Wägung unmöglich war.

Die Stäbchen wurden daher gleich bei der Herausnahme aus dem Recipienten einzeln in leichte Reagensgläser gebracht, die gerade lang und weit genug waren, um die Hölzer aufzunehmen, und die Gläser mit gut passenden Pfropfen verschlossen. Von dem so ermittelten Gewicht wurde dann das Gewicht des Glases mit Kork abgezogen.

Nach der Wägung wurden die Stäbchen, die bis zu dieser Zeit unter Luftabschluss trocken gehalten werden mussten, gemessen. Die Messung wurde möglichst rasch vollzogen; besondere Vorsichtsmaassregeln waren nicht nothwendig. Die Stäbchen zeigten, während sie ohne besonderen Schutz unter dem Comparator lagen, trotz der dabei unvermeidlich stattfindenden Aufnahme von Wasserdampf aus der Luft, keine nachweisbare Längenänderung. Um die Verkürzungen, welche die Stäbchen sämmtlich während der Austrocknung erfahren hatten, durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit wieder auszugleichen, waren immerhin mehrere Stunden Zeit erforderlich; die während einer verhältnissmässig kurzen Zeit von zwei bis drei Minuten stattfindende Wasseraufnahme, welche sich bei der Wägung ungeschützter Stäbchen störend erwies, vermochte eine sichtbare Längenänderung noch nicht hervorzubringen.

Hiernach wurden die Stäbchen in geeignete, gut verschliessbare Glasgefässe, deren Böden mit Wasser bedeckt waren, und an deren Seitenwänden sich Fliesspapier befand, gehängt. Das vom Boden der Gefässe und dem sich stets vollgesaugt erhaltenden Papier verdampfende Wasser, sättigte die Luft der Gefässe sehr bald, wie sich aus dem Niederschlage an den Gefässdeckeln zeigte.

Die Stäbchen wurden nun wiederholt nach Verlauf gewisser Pausen gewogen und dann gemessen. Bei den Wägungen wurden die Stäbchen unter Luftabschluss gehalten. Einzelne der Stäbchen wurden gleich vom lufttrockenen Zustande aus in die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft gebracht, und nachdem sie den Zustand grösster Länge erreicht hatten,

ausgetrocknet. Näheres geht aus den in den folgenden Abschnitten aufgeführten Tabellen hervor.

Das hier angegebene Verfahren bezieht sich auf die im III. und V. Abschnitte angeführten Beobachtungen. Für die Beobachtungen unter dem IV. Abschnitte ist das Nöthige betreffenden Ortes selbst bemerkt.

Correctionen. Von Correctionen, welche bei der Verwerthung des zahlenmässigen Beobachtungsmaterials zu beachten waren, ist wesentlich namentlich diejenige, welche den Einfluss einer geringen Biegung der Stäbchen zu eliminiren bestimmt ist. Hölzer, welche eine zu starke Verbiegung annahmen, wurden von der weiteren Beobachtung ausgeschlossen. Es ereignete sich aber, dass Stäbchen, welche anfangs gerade waren, nach der Austrocknung, seltener nach dem Einbringen in die feuchte Luft, eine kleine Krümmung annahmen. Eine solche Krümmung ist durch Rechnung leicht zu corrigiren, wenn die Mittellinie des Stäbchens im Sinne einer einfach gekrümmten Curve verbogen worden ist. War dagegen die Krümmung im Sinne einer zweifach (räumlich) gekrümmten Curve oder wellenförmig erfolgt, so wurde das betreffende Stäbchen von weiterer Beobachtung ausgeschlossen, weil eine derartige Verbiegung eine einigermassen sichere Correctur auf die wahre Länge nicht leicht gestattet.

Unter der Annahme, dass die Verbiegung der Mittellinie der Stäbchen im Kreisbogen geschah, s die Länge dieses Bogens, $2a$ die Länge der zugehörigen Sehne, b aber die Pfeilhöhe zwischen Bogen und Sehne bedeutet, würde die an einem verbogenen Stäbchen in Wirklichkeit gemessene Sehne $2a$ auf den Werth des Bogens:

$$s = 2r\varphi = \frac{a^2 + b^2}{b} \cdot \arcsin\left(\frac{2ab}{a^2 + b^2}\right)$$

zu corrigiren sein. Es ist völlig genügend, hierfür zu schreiben:

$$s = 2a\left(1 + \frac{2}{3}\frac{b^2}{a^2}\right).$$

Für b wurde, falls das Stäbchen in nur einer Richtung durchgebogen erschien, die mit dem Millimeterstabe direct gemessene Durchbiegung in die Correctionsformel eingeführt.

War das Stäbchen an zwei anstossenden Seiten durchgebogen, sodass die Mittellinie in der Diagonalebene zweier gegenüberliegender Kanten des geraden parallelepipedischen Stäbchens oder in einer hiervon wenig abweichenden Ebene verbogen war, so wurde *b* als Quadratwurzel aus der Summe der beiden Quadrate der Durchbiegungen berechnet. Das Correctionsglied wurde zu dem Mittelwerthe hinzugefügt, der aus den Messungen auf den vier Seiten des Stächens erhalten wurde.

Correctionen, wegen Veränderung des stählernen Maassstabes und des die Mikroskope tragenden Stahlstabes sind, unter Zugrundelegung von 0,000012 als linearen Ausdehnungscoëfficienten des Eisens für 1° C., nur bei den Tabellen unter dem IV. Abschnitte angewendet worden. Sie betragen nie eine volle Einheit der zweiten Decimale, bleiben also weit hinter den möglichen Ablesungsfehlern zurück.

Relative Bedeutung der Resultate. Was nun die Resultate selbst angeht, so sind diese recht wohl geeignet, einen Einblick und Ueberblick in die Grössen der Längenänderungen, welche durch den Wechsel des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft hervorgerufen werden und den Wassergehalt des Holzes bedingt sind, zu geben. Gleichwohl können die Resultate nur einen individuellen Werth in Bezug auf die gerade untersuchten Holzstücke beanspruchen. Denn die nachgewiesenen Maximallängenänderungen verschiedener Stücke der nämlichen Holzsorte, wenn diese Stücke von verschiedenen Stämmen, vielleicht nur von verschiedenen Seiten desselben Stammes herrühren, können selbst noch um das Doppelte, resp. die Hälfte voneinander verschieden sein (s. Eiche). Da Bäume derselben Gattung und Art je nach der Natur des Bodens, auf dem sie wachsen, der Art ihrer Umgebung und den allgemeinen Witterungsbedingungen, denen sie ausgesetzt sind, ganz verschieden in Bezug auf die Dichte und Festigkeit ihres Holzes ausfallen können, so ist es wahrscheinlich, dass die ermittelten Ausdehnungswerthe durch Feuchtigkeit nur für Hölzer, welche unter gleichen Lebensbedingungen entstanden sind und derselben Gattung, Art und Familie angehören, eine allgemeinere Gültigkeit haben können.

Es folgen in den nächsten drei Abschnitten in tabellarischer Uebersicht die Resultate der angestellten Beobachtungen. Im III. Abschnitte stehen die Tabellen, die von den nachweisbaren Maximallängendifferenzen zwischen trockenem und feuchtem Zustande handeln, dann kommen im IV. Abschnitte die durch Schwankungen der Luftfeuchtigkeit hervorgerufenen Veränderungen. Im V. Abschnitte stehen die Veränderungen, die Trockenheit und Luftfeuchtigkeit auf Hölzer ausüben, die mit Politur, Lack u. s. w. behandelt sind.

Beobachtungen.

Diejenigen Holzarten, welche die grösste Ausdehnung zeigen, sind vorangestellt. Einestheils um eine Controle über die angestellte Umrechnung zu ermöglichen, anderentheils um zu zeigen, inwieweit die Längendifferenzen auf den vier verschiedenen Seiten der Stäbchen die gleichen waren, sind, wenigstens bei einer Anzahl von Tabellen (5, 6, 7), in einer besonderen Spalte hinter den aus den Messungen auf den vier Seiten resultirenden mittleren Werthen, die auf jeder Seite gegen die vorhergehende Messung auftretenden Differenzen in Ganzen und Zehnteln der Originaltheilung des Mikroskopes angeführt. Bei diesen ausführlichen Tabellen sind auch die wegen Verbiegung angebrachten Correctionswerthe hinter den corrigirten Mittelwerthen in Einheiten der letzten Decimale beigestellt. Unterscheiden sich diese Differenzen auf den vier Seiten, wie sie bei aufeinanderfolgenden Zuständen des Stäbchens ermittelt wurden, um mehr als vier Zehntel der Mikroskoptheilung, so muss angenommen werden, dass sich die Holzfasern auf den vier verschiedenen Seiten des Stäbchens verschieden stark in ihrer Länge verändert haben, sofern nicht Krümmung im Spiele ist. Die im Cyklus gezählten Seiten der Stäbchen sind mit *A*, *B*, *C*, *D* bezeichnet. Die Hölzer wurden so lange im Trockenraume unter der Luftpumpe gelassen, resp. wieder dahin gebracht, bis ein Gewichtsverlust nicht mehr nachzuweisen war. Aus der gesättigten feuchten Luft wurden die Hölzer entfernt, wenn nach Verlauf mehrerer Tage eine Ausdehnung nicht mehr zu constatiren war.

III. Maximalausdehnungen zwischen trockenem und feuchtem Zustande.

Um zu ermitteln, welchen Einfluss völlige Durchtränkung der Hölzer mit Wasser auf den Längenzustand ausübt, wurden dieselben Hölzer, welche erst in feuchter Luft waren, unter den Recipienten der Luftpumpe in Wasser gelegt. Die in solcher Weise im Wasser liegenden Hölzer verloren nach einiger Zeit ausnahmslos die Fähigkeit zu schwimmen. Bei der Austrocknung war mit dem Minimalgewicht stets auch die Minimallänge erreicht. Die Tabellenangaben reichen bis zur beendeten Längenzunahme durch Feuchtigkeit. Die ursprünglich in drei Decimalstellen von mir berechneten Tabellen sind nachträglich auf zwei Stellen reducirt worden.

1. Nussbaum.

Tabelle 1.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in		Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in	
		mm	Proc.		$^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	199,31	2,35	1,19	—	—	—
Getrocknet 1 Tag . .	197,17	0,20	—	—	—	—
„ 2 Tage . .	196,96	—	—	—	—	—
„ 3 „ . .	196,97	—	—	2,66	—	—
In gesättigter Luft						
nach 6 Tagen	200,82	3,86	1,96	3,54	87	32,7
„ 7 „	200,91	3,94	2,01	3,56	90	33,8
„ 15 „	201,02	4,06	2,07	3,60	93	35,0
„ 18 „	201,04	4,07	2,08	3,60	94	35,1
Getrocknet nach 4 Tagen	196,99	0,03	—	2,64	− 3	—

Bemerkung. Die Längsfasern sind etwas gewellt.

Tabelle 2.

Lufttrocken	199,58	2,13	1,08	2,97	42	16,3
Getrocknet 3 Tage . .	197,45	—	—	2,55	—	—
In gesätt. Luft nach 5 T.	200,95	3,50	1,77	3,46	91	35,5
„ „ „ „ 8 „	200,98	3,52	1,78	3,48	92	36,2
„ „ „ „ 11 „	201,02	3,56	1,80	3,49	93	36,5
„ „ „ „ 14 „	201,04	3,59	1,82	3,50	95	37,1
Voll Wasser	201,10	3,65	1,85	7,06	451	176,4
Getrocknet 3 Tage . .	197,50	0,05	—	2,55	—	—
Lufttrocken nach 90 Tagen	199,65	2,20	1,11	3,00	45	17,9

Bemerkung: Fasern gewellt.

Tabelle 3.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in $^{1}/_{100}$ g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in Proc.
Lufttrocken	200,24	1,08	0,54	2,80	28	11,5
Getrocknet 6 Tage . .	199,16	—	—	2,52	—	—
In gesättigter Luft nach						
$^{1}/_{4}$ Tage (6 Std.)	200,10	0,94	0,47	2,78	26	10,6
1 „	200,93	1,76	0,89	3,10	58	23,7
2 Tagen	201,04	1,88	0,94	3,26	74	30,0
3 „	201,10	1,94	0,97	3,31	79	32,0
7 „	201,12	1,96	0,99	3,37	66	34,8
Voll Wasser	201,22	2,06	1,00	6,80	428	174,9
Getrocknet 4 Tage . .	198,92	−0,25	—	2,51	—1	—

Bemerkung: Fasern gerade.

Tabelle 4.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede in mm	Längenunterschiede in Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen in $^{1}/_{100}$ g	Gewichtsdifferenzen in Proc.
Lufttrocken	200,22	1,22	0,61	2,66	28	12,0
In gesätt. Luft nach 1 T.	200,92	1,92	0,96	3,02	65	27,2
„ „ „ „ 2 „	201,08	2,08	1,05	3,10	73	30,6
„ „ „ „ 3 „	201,15	2,15	1,08	3,16	79	33,2
„ „ „ „ 5 „	201,23	2,23	1,12	3,21	84	35,5
„ „ „ „ 10 „	201,23	2,23	1,12	3,25	88	37,0
Getrocknet 10 Tage . .	199,00	—	—	2,37	—	—
Voll Wasser	201,31	2,31	1,16	7,04	467	196,8

Bemerkung: Fasern gerade.

Aus allen vier Tabellen geht in Uebereinstimmung hervor, dass mit jeder Längenänderung auch stets eine Gewichtsveränderung verknüpft ist, und zwar in dem gleichen Sinne. In den Tabellen 1 und 2 sind die Stäbchen bei der zweiten Austrocknung ziemlich genau in den Zustand der ersten Austrocknung in Betreff der Länge zurückgekehrt, bei Tab. 2 kehrt auch die Gewichtszahl fast genau wieder. Bei allen vier Tabellen ist bemerkenswerth, dass der Zustand der Zustand der ersten Länge erst bei völliger Durchtränkung mit Wasser eintritt. Die Bildung von Pilzwuchs erlaubte nicht, die Stäbchen noch längere Zeit der gesättigten feuchten Luft auszusetzen. Bei den meisten der im Folgenden aufgeführten Beobachtungen, die sich auf andere Hölzer beziehen, stimmt hingegen die in der gesättigten Luft erlangte grösste Ausdehnung mit der durch völlige Durchtränkung erzielten gut überein. Ich neige daher zu

2. Mahagoni. Tabelle 5.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	K	Differenzen in Theilen des Mikroskops A	B	C	D	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	200,18	—	—	—	—	—	0,82	0,41	—	—	—
Getrocknet 1 Tag . . .	199,56	—	− 6,6	6,2	6,5	6,9	0,20	0,10	—	—	—
„ 3 Tage . .	199,37	—	− 1,8	1,8	2,5	2,2	—	—	3,10	—	—
Gesätt. Luft nach 6 Tagen	200,43	—	+ 11,2	10,8	11,7	11,5	1,07	0,54	3,73	62	20,0
„ „ „ 15 „	200,48	—	+ 0,9	0,2	0,5	0,5	1,12	0,56	3,90	80	25,7
Getrocknet 4 Tage . .	199,35	1	− 12,4	11,0	12,2	13,0	−0,02	—	3,11	+ 1	—

Tabelle 6.[1])

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	K	A	B	C	D	mm	Proc.	Gewichte in g	1/100 g	Proc.
Lufttrocken	199,97	—	—	—	—	—	0,81	0,41	3,81	41	12,0
Getrocknet 5 Tage . .	199,16	—	− 8,0	8,7	8,8	8,8	—	—	3,40	—	—
In gesätt. Luft nach 1 Tag	200,15	—	+ 9,8	10,6	10,7	10,6	0,99	0,50	3,96	55	16,3
„ „ „ „ 2 Tag.	200,26	—	+ 1,2	1,2	1,2	1,1	1,10	0,55	4,04	64	18,9
„ „ „ „ 3 Tag.	200,28	—	+ 0,1	0,3	0,2	0,3	1,12	0,56	4,10	69	20,4
Getrocknet 4 Tage . .	199,15	—	− 11,9	12,0	11,8	12,3	−0,01	—	3,43	+ 3	—
Voll Wasser	200,28	—	+ 11,8	11,8	11,8	12,3	1,11	0,56	5,65	225	66,1
Lufttrocken nach 75 Tg.	200,05	—	− 2,9	2,0	1,7	2,8	0,89	0,45	3,90	50	14,7
„ „ 80 „	199,77	—	− 2,9	3,0	3,1	3,0	0,61	0,30	3,74	34	10,0

Tabelle 7.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	K	A	B	C	D	mm	Proc.	Gewichte in g	1/100 g	Proc.
Lufttrocken	199,74	—	− 5,8	5,3	5,0	4,9	0,50	0,25	3,32	30	9,9
Getrocknet 6 Tage . .	199,25	—	—	—	—	—	—	—	3,02	—	—
In gesätt. Luft nach 6 Std.	199,50	—	+ 3,3	2,7	2,5	2,2	0,25	0,13	3,22	20	6,7
„ „ „ „ 1 Tag	199,86	—	+ 3,5	4,0	3,7	3,8	0,61	0,30	3,52	50	16,7
„ „ „ „ 2 Tag.	199,91	11	+ 0,3	0,5	0,5	0,3	0,66	0,33	3,66	65	21,4
Voll Wasser	199,91	11	± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,66	0,33	5,82	280	92,8
Getrocknet 4 Tage . .	198,83	—	− 12,8	10,7	11,0	12,6	−0,42	—	3,01	−1	—

Bemerkung: 1) Das Holz hing vom 3. Tage an ausserdem noch 9 Tage lang in der gesättigten Luft, ohne weitere Längenänderung.

der Ansicht, dass es auch bei dem Nussbaumholz gelingen würde, die grösstmögliche Ausdehnung schon durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der gesättigten Luft zu erzielen, wenn sich die Pilzbildung, welche die Hölzer chemisch zu verändern droht, vermeiden liesse. (Siehe die Tab. 5, 6, 7 auf p. 372).

Während die Stäbchen von Tab. 5 und 6 bei der zweiten Austrocknung die bei der ersten Austrocknung angenommene Länge ziemlich genau wieder annahmen, ist dies bei dem Stäbchen von Tab. 7 nicht der Fall. Hier wiederholt sich nur das Gewicht wieder ziemlich genau, im Längenzustand ist eine wesentliche Verkürzung gegen die erste Austrocknung geschehen. Die weiteren Beobachtungen desselben Stückes in lufttrockenem Zustande, bei verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit, zeigen aber offenbar, dass das Holz sich nicht dauernd verändert hatte.

3. Eiche.

Tabelle 8.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	199,47	0,50	0,25	—	—	—
Getrocknet 1 Tag . .	199,13	0,17	0,08	—	—	—
„ 2 Tage . .	199,03	0,06	0,03	—	—	—
„ 3 „ . .	199,00	0,03	0,01	—	—	—
„ 6 „ . .	198,97	—	—	2,93	—	—
In gesätt. Luft nach 5 T.	199,64	0,67	0,34	3,82	89	30,3
„ „ „ „ 11 „	199,64	0,68	0,34	3,90	96	32,9
„ „ „ „ 28 „	199,67	0,70	0,35	4,05	111	37,9
Voll Wasser	199,67	0,70	0,35	7,98	504	172,0
Lufttrocken nach 80 Tag.	199,53	0,56	0,28	3,44	51	17,4

Tabelle 9.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	201,01	0,54	0,27	2,99	35	13,1
Getrocknet 6 Tage . .	200,47	—	—	2,64	—	—
In gesätt. Luft nach 1 Tag	201,22	0,75	0,37	3,10	46	17,5
„ „ „ „ 2 Tg.	201,38	0,91	0,45	3,28	64	24,4
Getrocknet 4 Tage . .	200,47	+0,00	—	2,67	+3	—
Voll Wasser	201,36	0,89	0,45	4,39	175	66,6
Lufttrocken nach 75 Tg.	201,16	0,69	0,34	3,06	43	16,1
„ „ 80 „	201,04	0,57	0,28	2,91	27	10,3

Bemerkung: Der Längenzustand am 2. Tage in gesättigter Luft war bis zum 6. Tage nicht weiter verändert.

Tabelle 10.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	200,39	0,71	0,35	3,02	45	17,4
Getrocknet 5 Tage . .	199,68	—	—	2,58	—	—
In gesätt. Luft nach 6 Std.	200,01	0,34	0,17	2,81	23	8,8
„ „ „ „ 1 Tag	200,41	0,73	0,37	3,13	55	21,4
„ „ „ „ 3 Tg.	200,53	0,86	0,43	3,28	71	27,4
„ „ „ „ 6 „	200,63	0,95	0,46	3,40	83	32,0
„ „ „ „ 7 „	200,65	0,97	0,49	3,45	87	33,7
Getrocknet 6 Tage . .	199,70	+0,02	—	2,59	+ 1	—
Voll Wasser	200,65	0,97	0,49	5,70	312	121,1

In allen drei Fällen bei Tab. 8, 9, 10 stimmen die in der gesättigten Luft erreichten Maximallängen mit den durch völlige Durchtränkung erreichten gut überein. Bemerkenswerth ist die Raschheit, mit der bei Tab. 9 das Maximum in der gesättigten Luft erreicht wurde.

4. Weissbuche.

Tabelle 11.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	199,30	0,53	0,27	3,80	53	16,2
Getrocknet 6 Tage . .	198,77	—	—	3,27	—	—
In gesätt. Luft nach 5 T.	199,44	0,67	0,34	4,32	105	32,0
„ „ „ „ 8 „	199,45	0,68	0,34	4,34	106	32,5
Voll Wasser	199,44	0,66	0,33	7,06	378	115,5
Trocken	198,70	−0,07	—	3,28	—	—
Lufttrocken nach 75 Tg.	199,31	0,53	0,27	3,84	57	17,3

Tabelle 12.

Lufttrocken	201,02	0,44	0,22	3,86	44	13,0
Trocken 6 Tage . . .	200,58	—	—	3,42	—	—
In gesätt. Luft nach 1 Tag	201,21	0,62	0,31	4,19	77	22,6
„ „ „ „ 2 Tg.	201,22	0,64	0,32	4,30	88	25,8
„ „ „ „ 3 „	201,24	0,66	0,33	4,44	102	29,9
„ „ „ „ 4 „	„	„	„	4,49	107	30,7
„ „ „ „ 5 „	201,25	0,66	0,33	4,52	110	32,1
Getrocknet 4 Tage . .	200,52	−0,06	—	3,44	+ 2	—
Voll Wasser	201,25	0,66	0,33	7,45	408	119,5
Lufttrocken nach 75 Tg.	201,08	0,50	0,25	4,04	62	18,2
„ „ 80 „	200,99	0,41	0,20	3,79	38	11,1

Tabelle 13.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in $^1/_{100}$ g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in Proc.
Lufttrocken	198,34	0,56	0,29	4,29	64	17,4
Trocken	197,77	—	—	3,65	—	—
In gesätt. Luft nach 6 Std.	198,11	0,34	0,17	4,01	36	9,8
" " " " 1 Tg.	198,38	0,61	0,32	4,64	99	27,1
" " " " 2 "	198,44	0,67	0,42	4,78	113	31,0
Voll Wasser	198,44	0,67	0,42	8,06	441	120,7
Lufttrocken	198,11	0,34	0,17	4,00	35	10,0

In Tab. 11 ist das Stäbchen voll Wasser etwas kürzer, als im Endzustande in der gesättigten Luft; in Tab. 12 und 13 stimmt der Endzustand mit der im Wasser erlangten Länge überein.

5. Erle.

Tabelle 14.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in $^1/_{100}$ g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in Proc.
Lufttrocken	199,28	0,49	0,25	—	—	—
Getrocknet 1 Tag . .	198,87	0,09	0,04	—	—	—
" 2 Tage . .	198,79	0,00	0,00	—	—	—
" 3 " . .	198,78	—	—	2,57	—	—
In gesätt. Luft nach 6 Tg.	199,48	0,70	0,35	3,57	101	39,3
Voll Wasser	199,48	0,70	0,35	7,41	484	188,7
Trocken (5 Tage) . .	198,77	−0,01	—	2,50	−6	—
Lufttrocken nach 65 Tg.	199,34	0,56	0,28	2,92	35	13,6

Das Stäbchen von Tab. 14 hat über 3 Wochen lang in Wasser gelegen. Es ist bemerkenswerth, dass danach die Fähigkeit der Längenänderung nicht verändert ist.

Tabelle 15.

Lufttrocken	200,34	0,34	0,17	3,00	33	12,2
Getrocknet 6 Tage . .	200,00	—	—	2,67	—	—
In gesätt. Luft nach 1 Tg.	200,52	0,51	0,26	3,32	65	24,2
" " " " 2 "	200,56	0,55	0,27	3,39	72	26,9
" " " " 3 "	200,57	0,56	0,28	3,42	75	28,2
Getrocknet 4 Tage . .	200,10	0,09	—	2,68	1	—
Voll Wasser	200,57	0,56	0,28	7,02	435	162,9
Lufttrocken nach 75 Tg.	200,49	0,48	0,24	3,10	43	16,0
" " 85 "	200,44	0,43	0,22	2,93	25	9,5

Tabelle 16.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	199,67	0,53	0,27	3,19	45	16,4
Trocken	199,13	—	—	2,74	—	—
In gesätt. Luft nach 6 Std.	199,45	0,31	0,16	3,03	28	10,4
„ „ „ „ 1 Tg.	199,74	0,60	0,30	3,38	64	23,4
„ „ „ „ 2 „	199,80	0,67	0,34	3,56	82	30,0
Voll Wasser	199,82	0,69	0,34	7,20	446	162,6
Getrocknet nach 12 Tg.	199,48	0,34	0,17	2,93	19	6,8

Bemerkung: Veränderte die Länge vom 2. Tage an in der gesättigten Luft während sechs weiteren Tagen nicht mehr.

6. Schwarzes Ebenholz.

Tabelle 17.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	200,72	0,28	0,14	—	—	—
Getrocknet 1 Tag. . .	200,52	0,07	0,04	—	—	—
„ 2 Tage . .	200,45	0,01	0,00	—	—	—
„ 3 „ . .	200,44	—	—	4,18	—	—
In gesätt. Luft nach 2 Tg.	200,72	0,28	0,14	4,91	72	17,4
„ „ „ „ 19 „	200,75	0,31	0,15	6,32	215	51,4
Voll Wasser.	200,75	0,31	0,15	7,73	355	85,0
Lufttrocken nach 65 Tag.	200,74	0,30	0,15	4,78	60	14,3

Bemerkung: Die Ausdehnung erfolgte zwischen dem 2. und 19. Tage in der gesättigten Luft ziemlich unregelmässig auf den vier Seiten, war am 19. Tage aber erst zu Ende.

Tabelle 18.

Lufttrocken	200,90	0,38	0,19	4,48	50	12,6
Getrocknet 6 Tage . .	200,52	—	—	3,98	—	—
In gesätt. Luft nach 5 Tg.	200,97	0,45	0,23	5,39	141	35,4
„ „ „ „ 8 „	200,99	0,47	0,23	5,55	157	39,4
„ „ „ „ 14 „	200,02	0,50	0,25	5,93	195	48,9
Voll Wasser	200,98	0,46	0,23	7,50	351	88,3
Trocken nach 3 Tagen	200,47	−0,05	—	3,88	10	—
Lufttrocken nach 65 Tag.	200,92	0,39	0,20	4,48	50	12,5

Bei Tabelle 18 ist auffällig, dass das Holz voll Wasser kürzer ist als im Maximalzustande, den es in der gesättigten Luft erreichte. Ich möchte aber aus den Resultaten der

zweiten Austrocknung schliessen, dass das Holz sich überhaupt verändert hat.

Tabelle 19.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	200,85	0,22	0,11	5,46	48	9,7
Trocken nach 4 Tagen	200,62	—	—	4,98	—	—
In gesätt. Luft nach 6 Std.	200,76	0,14	0,07	5,17	19	3,9
„ „ „ „ 1 Tg.	200,92	0,30	0,15	5,60	62	12,5
Voll Wasser	200,92	0,30	0,15	8,66	368	74,0
Getrocknet 4 Tage . .	200,55	−0,08	—	4,74	−24	—

Bemerkung: Zeigte nach dem 1. Tage in gesättigter Luft bei täglicher Beobachtung in weiteren 8 Tagen keine weitere Ausdehnung.

Das Stäbchen aus Tab. 19 färbte das Wasser im Gefässe, in welchem es zur Quellung bewahrt wurde, stark dunkel, sodass die Vermuthung nahe liegt, dass es von einem mit Farbe behandelten Stücke stammen möchte. Es zeigt sich, wie das Stäbchen von Tab. 18, bei der zweiten Austrocknung beträchtlich kürzer und leichter als bei der ersten. Das Stäbchen aus Tab. 18 färbte das Wasser nicht.

7. Fichte.

Tabelle 20.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	199,48	0,36	0,18	—	—	—
Getrocknet 1 Tag. . .	199,27	0,15	0,07	—	—	—
„ 2 Tage . .	199,16	0,04	0,02	2,62	2	0,8
„ 3 „ . .	199,13	0,01	0,01	2,61	1	0,4
„ 7 „ . .	199,12	—	—	2,60	—	—
In gesätt. Luft nach 6 Tg.	199,48	0,36	0,18	3,34	74	28,5
„ „ „ „ 16 „	199,52	0,40	0,20	3,37	77	29,8
Trocken	199,12	±0,00	—	2,61	+1	—
Voll Wasser	199,52	0,40	0,20	7,42	482	185,8
Lufttrocken	199,48	0,36	0,18	3,05	45	17,5

Tabelle 21.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	201,01	0,23	0,11	2,77	32	13,0
Getrocknet 6 Tage . .	200,79	—	—	2,45	—	—
In gesätt. Luft nach 1 Tg.	201,03	0,24	0,12	2,97	52	21,3
„ „ „ „ 2 „	201,04	0,25	0,12	3,05	60	24,6
Trocken	200,80	+0,01	—	2,47	+2	—
Voll Wasser	201,02	0,23	0,12	6,80	435	177,9
Lufttrocken nach 65 Tag.	201,04	0,26	0,13	2,85	41	16,7

Tabelle 22.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	200,84	0,34	0,17	3,02	44	17,3
Getrocknet	200,51	—	—	2,57	—	—
In gesätt. Luft nach 6 Std.	200,74	0,24	0,12	2,88	31	11,9
„ „ „ „ 1 Tg.	200,85	0,34	0,16	3,23	65	25,5
„ „ „ „ 2 „	200,86	0,35	0,17	3,33	76	29,6
Voll Wasser	200,86	0,35	0,17	7,20	463	179,9

8. Kiefer.

Tabelle 23.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	199,89	0,44	0,22	2,82	39	15,9
Getrocknet 3 Tage . .	199,46	0,01	0,00	2,44	—	—
„ 5 „ . .	199,45	—	—	2,43	—	—
In gesätt. Luft nach 5 Tg.	200,04	0,59	0,29	3,09	65	26,9
„ „ „ „ 8 „	200,04	0,59	0,30	3,11	67	27,7
Voll Wasser	200,04	0,59	0,30	6,69	425	174,8
Getrocknet 3 Tage . .	199,48	+0,03	—	2,40	−3	—
Lufttrocken nach 65 Tag.	199,93	0,47	0,24	2,82	39	16,1

Tabelle 24.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	200,35	0,28	0,14	2,85	34	13,7
Getrocknet 6 Tage . .	200,07	—	—	2,51	—	—
In gesätt. Luft nach 1 Tg.	200,45	0,38	0,19	3,04	53	21,3
„ „ „ „ 2 „	200,50	0,43	0,22	3,14	63	25,3
„ „ „ „ 3 „	200,51	0,44	0,22	3,17	66	26,3
Getrocknet 4 Tage . .	200,09	+0,02	—	2,53	+1	—
Voll Wasser	200,52	0,45	0,22	6,99	448	178,5
Lufttrocken nach 75 Tag.	200,43	0,37	0,18	2,95	44	17,6
„ „ 85 „	200,47	0,40	0,20	2,80	29	11,6

Beide Kiefernstäbchen aus Tab. 23 und 24 haben offenbar eine dauernde Veränderung erlitten, wie aus der Vergleichung der Längen und Gewichte zu Anfang und Ende der Tabellen hervorgeht.

Tabelle 25.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	199,61	0,52	0,26	2,80	42	17,8
Trocken	199,09	—	—	2,37	—	—
In gesätt. Luft nach 6 St.	199,46	0,37	0,19	2,66	29	11,8
„ „ „ „ 1 Tg.	199,71	0,61	0,31	2,97	60	25,1
„ „ „ „ 2 „	199,76	0,67	0,34	3,01	64	27,0
„ „ „ „ 10 „	199,79	0,69	0,35	3,05	68	28,5
Voll Wasser	199,79	0,69	0,35	6,86	449	188,9
Lufttrocken	199,47	0,38	0,19	2,63	25	10,9

9. Linde.

Tabelle 26.

Lufttrocken	200,31	0,25	0,13	—	—	—
Trocken	200,04	—	—	2,60	—	—
In gesätt. Luft nach 2 Tg.	200,34	0,30	0,15	3,07	48	18,4
„ „ „ „ 9 „	200,35	0,31	0,16	3,32	72	27,9
„ „ „ „ 14 „	200,39	0,34	0,17	3,39	79	30,5
Trocken	200,02	−0,02	—	2,58	−1	—

Tabelle 27.

Lufttrocken	200,14	0,24	0,12	3,40	36	11,8
Getrocknet 6 Tage . .	199,91	—	—	3,05	—	—
In gesätt. Luft nach 1 Tg.	200,21	0,30	0,15	3,67	63	20,5
„ „ „ „ 2 „	200,23	0,32	0,16	3,82	78	25,5
Getrocknet 4 Tage . .	199,91	±0,00	—	3,07	+2	—
Voll Wasser	200,21	0,30	0,15	7,13	330	108,5
Lufttrocken nach 65 Tag.	200,17	0,26	0,13	3,52	47	15,6

Das Stäbchen von Tab. 27 ist voll Wasser etwas kürzer als am 2. Tage in der gesättigten Luft; die Differenz ist aber in den Grenzen der möglichen Ablesungsfehler.

Tabelle 28.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in 1/100 g	Proc.
Lufttrocken	200,04	0,30	0,15	3,05	39	14,6
Trocken	199,74	—	—	2,66	—	—
In gesätt. Luft nach 6 St.	199,80	0,07	0,03	2,87	21	7,8
„ „ „ „ 1 Tg.	200,05	0,31	0,15	3,26	60	22,6
„ „ „ „ 2 „	200,06	0,35	0,18	3,38	72	26,9
Voll Wasser	200,06	0,32	0,16	7,13	447	167,9

10. Birnbaum.

Tabelle 29.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	200,39	0,27	0,13	3,38	35	11,7
Getrocknet 4 Tage . .	200,12	—	—	3,03	—	—
In gesätt. Luft nach 6 St.	200,36	0,24	0,12	3,32	29	9,5
„ „ „ „ 1 Tg.	200,47	0,35	0,17	3,72	69	22,8
Voll Wasser	200,47	0,35	0,17	6,51	348	114,9
Getrocknet 3 Tage . .	200,12	±0,00	—	3,02	−1	—

Tabelle 30.

Lufttrocken	199,09	0,33	0,17	3,34	37	12,4
In gesätt. Luft nach 2 Tg.	199,25	0,49	0,25	3,83	86	28,9
„ „ „ „ 3 „	199,27	0,51	0,26	3,87	89	30,1
Getrocknet 7 Tage . .	198,76	—	—	2,97	—	—
Voll Wasser	199,27	0,51	0,26	6,58	561	188,5

11. Apfelbaum.

Tabelle 31.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Längenunterschiede gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen gegen den 1. trockenen Zustand in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	201,84	0,32	0,16	3,55	39	12,2
In gesätt. Luft nach 1 Tg.	201,91	0,40	0,29	3,97	81	25,5
Trocken	201,51	—	—	3,17	—	—
Voll Wasser	s. Bemerkg.	—	—	6,26	—	—

Bemerkung: Marken zuletzt unsichtbar geworden.

Zusammenfassung der in den Tabellen 1—31 niedergelegten Resultate.

Am deutlichsten tritt aus den vorstehenden Tabellen offenbar der Umstand zu Tage, dass sämmtliche der untersuchten Hölzer beträchtlichen Längenänderungen infolge von Feuchtigkeitseinwirkungen unterliegen. Bei Nussbaum- und Eichenholz sind diese Aenderungen sogar unerwartet hohe. Sämmtliche Hölzer zeigen nach ihrer Austrocknung eine beträchtliche Verkürzung und Gewichtsabnahme, kehren dann mit zunehmender Wasserdampfaufnahme in den alten Längen-

zustand und das alte Gewicht zurück und überschreiten diesen Längenzustand unter fortgesetzter Aufnahme von Wasserdampf. Trägt man die in Procenten ausgedrückten Feuchtigkeits- und Längenzunahmen, vom ersten trockenen Zustande an gerechnet, als Abscissen, beziehentlich Ordinaten, in Coordinatenpapier ein und verbindet die zunächst gelegenen Punkte geradlinig, so ergeben sich gebrochene Linien, die, als Curven betrachtet, ihre convexe Seite nach oben wenden, wenn die Wasseraufnahme als Abscisse, die Ausdehnung als Ordinate aufgetragen wird (siehe Fig. 14). Die Tabellenangaben enthalten die angestellten Beobachtungen nur soweit, als die Hölzer noch Längenzunahme zeigten. Die Gewichtszunahme dauerte in allen Fällen noch so lange fort, als die Hölzer in der gesättigten Luft aufbewahrt wurden, d. h. 8—14 Tage. Nach Verlauf dieser Zeit zeigten sich die Hölzer mit Pilzen beschlagen und mussten aus der gesättigten Luft entfernt werden.

Die Feuchtigkeitsaufnahme wuchs rasch, solange die Hölzer das Maximum ihrer Länge noch nicht erreicht hatten, sie machte aber von diesem Zeitpunkte an nur noch langsame Fortschritte. So wog z. B. das Weissbuchenstäbchen von Tab. 11, welches in grösster Trockenheit das Gewicht 3274 mg hatte, in gesättigter Luft:

nach	5	8	11	14	18 Tagen
	4323	4337	4343	4349	4355 mg.

Am fünften Tage war die Längenausdehnung im wesentlichen beendet, während sie am achten Tage definitiv zu Ende war.

Das Fichtenstäbchen von Tab. 21, welches getrocknet das Gewicht 2447 mg hatte, wog in der gesättigten Luft:

am	1.	2.	3.	4. Tage
	2969	3050	3081	3105 mg.

Vom zweiten Tage an zeigte sich die Länge constant.

Es ist ferner bemerkenswerth, dass mit Ausnahme des Ebenholzes, welches höhere Werthe zeigt, die bis zur beendeten Längenausdehnung beobachtete Feuchtigkeitszunahme durchschnittlich etwa 30 Proc. des Gewichtes des trockenen Holzes beträgt.

Des weiteren geht aus den Tabellen hervor, dass die grössten Längenausdehnungen, deren die Hölzer in Richtung ihrer Fasern durch Feuchtigkeitsaufnahme, aus der mit Wasserdampf gesättigten Luft fähig sind, durch völlige Durchtränkung mit Wasser nicht weiter vergrössert werden können. Die Längenänderung erfolgt eben infolge der Feuchtigkeit, welche die Holzzellwand aufzunehmen vermag, während das Wasser, welches die Hohlräume des Holzes ausfüllt, für die Grössenänderung ohne Einfluss ist. Dass die Abweichung hiervon bei dem Nussbaumholze wahrscheinlich nur eine scheinbare ist, ist früher (p. 373) bemerkt worden.

Der Gedanke ist wohl naheliegend, dass der Zustand der Hölzer nach beendeter Längenausdehnung durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der gesättigten Luft mit der hierzu erforderlichen Menge aufgenommenen Wasserdampfes dem Zustande des frischen Holzes am lebenden Baume entspricht. [1])

Besondere Erwähnung verdient fernerhin der Umstand, dass die Hölzer durch den Verlust sowohl, als die Aufnahme von Feuchtigkeit nicht dauernd verändert werden, sondern fähig sind, denselben Längenzustand mit dem entsprechenden Gewichte wiederholt anzunehmen.

IV. Längenänderungen der Hölzer infolge der Schwankungen der Luftfeuchtigkeit.

Die Empfindlichkeit der Hölzer für die Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit ist bei den Hölzern am grössten, welche im vorigen Abschnitt die grössten Längenänderungen infolge von Feuchtigkeitsaufnahme aus der gesättigten feuchten Luft aufwiesen. Allen Holzarten steht auch hier das Holz des Nussbaumes, welches bei einer Aenderung der relativen Luftfeuchtigkeit von 0,802 zu 0,570 bei einer Länge von ca. 200 mm eine Längendifferenz von fast 0,6 mm, also 0,3 Proc. der Länge zeigt.

---

1) Vgl. J. Sachs: Ueber die Porosität des Holzes. Arb. d. botan. Inst. in Würzb. 2. 1882.

Diese Beobachtungen wurden nur im Sommer angestellt, weil in dieser Jahreszeit die beträchtlichsten Schwankungen der Luftfeuchtigkeit vorzukommen pflegen und keine Zimmerheizung störend einwirkt. Die Bestimmungen der Feuchtigkeit wurden mit dem Psychrometer vorgenommen, sind natürlich aber mit den Unsicherheiten behaftet, welche sich bei solchen Beobachtungen innerhalb geschlossener Räume nicht vermeiden lassen. Die Berechnung der absoluten Luftfeuchtigkeit fand unter Vernachlässigung der Barometerschwankungen nach der Formel statt:

$$f = f' - 0{,}64\,(t - t'),$$

wobei f' das Maximum der Luftfeuchtigkeit bei der Temperatur t', und t die Zimmertemperatur bedeutet. Der Maassstab ist auf constante Temperatur reducirt. Die ersten drei Tabellen, 32, 33 und 34, enthalten die relative Luftfeuchtigkeit und die mittlere Länge des auf den vier Seiten gemessenen Stäbchens und einzelne zugehörige Gewichtsbestimmungen.

Die relative Luftfeuchtigkeit f/f_0 ist stets aus mehreren Psychrometerbeobachtungen als Mittelwerth berechnet worden. Eine dieser Psychrometerbeobachtungen wurde ungefähr eine Stunde vor Beginn der Messung, die andere unmittelbar vor oder nach dieser vorgenommen. f/f_0 ist das Maximum des möglichen Wassergehaltes bei der Lufttemperatur t.

Tabellen 32. 33. 34.

Tag		Nussbaum			Mahagoni			Ebenholz		
f/f_0	t	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g
12. Juli										
0,68	18,2	199,24		—	199,03		—	199,45		—
			+0,19			+0,04			+0,03	
13. Juli										
0,77	17,6	43		—	07		—	48		—
			+0,08			±0,00			±0,00	
14. Juli										
0,80	17,5	51		—	07		—	48		—
			−0,28			−0,06			−0,05	
15. Juli										
0,66	17,4	23		—	01		—	43		—
			+0,20			+0,06			+0,04	
16. Juli										
0,78	17,3	199,43		—	199,07		—	199,47		—
			±0,00			±0,00			±0,00	

(Fortsetzung der Tabelle von p. 383.)

Tag	f/f_0	t	Nussbaum mittl. Länge mm	Nussbaum Diff. mm	Nussbaum Gewicht g	Mahagoni mittl. Länge mm	Mahagoni Diff. mm	Mahagoni Gewicht g	Ebenholz mittl. Länge mm	Ebenholz Diff. mm	Ebenholz Gewicht g
				±0,00			±0,00			±0,00	
17. Juli	0,76	16,6	199,43		3,53	199,07		3,41	199,47		4,54
				+0,23			+0,02			+0,01	
21. Juli	0,80	20,4	66		—	09		—	48		—
				+0,04			+0,03			+0,02	
22. Juli	0,82	21,2	71		—	12		—	49		—
				−0,07			±0,00			−0,01	
26. Juli	0,80	19,7	63		3,57	12		3,43	48		4,58
				−0,57			−0,01			−0,04	
29. Juli	0,57	18,6	06		3,45	01		3,36	44		4,50
				+0,52			+0,09			+0,04	
9. Aug.	0,83	17,4	58		3,56	10		3,42	48		4,58
				−0,17			−0,02			−0,02	
12. Aug.	0,70	18,4	199,41		3,52	199,08		3,40	199,46		4,55

Tabellen 35. 36. 37.

Tag	f/f_0	t	Eiche mittl. Länge mm	Eiche Diff. mm	Eiche Gewicht g	Linde mittl. Länge mm	Linde Diff. mm	Linde Gewicht g	Kiefer mittl. Länge mm	Kiefer Diff. mm	Kiefer Gewicht g
14. Juli	0,80	17,5	200,30		—	199,98		—	199,58		—
				−0,03			±0,00			−0,05	
15. Juli	0,66	17,4	27		—	199,98		—	53		—
				+0,06			+0,03			+0,04	
17. Juli	0,76	16,6	33		—	200,01		3,02	57		—
				+0,09			+0,01			+0,03	
22. Juli	0,81	21,2	42		—	200,02		—	60		—
				±0,00			+0,01			±0,00	
26. Juli	0,80	19,7	42		3,04	200,03		3,07	60		2,82
				−0,18			−0,05			−0,09	
29. Juli	0,57	18,6	24		2,94	199,98		2,96	51		2,72
				+0,24			+0,03			+0,08	
9. Aug.	0,79	19,7	48		3,01	200,01		3,05	59		2,80
				−0,19			−0,04			−0,04	
12. Aug.	0,58	18,7	29		2,97	199,97		3,00	55		2,75
				−0,61			−0,23			−0,46	
Im Vacuum getrocknet			199,68		2,58	199,74		2,66	09		2,37
				+0,97			+0,32			+0,69	
In gesättigter feuchter Luft			200,65		3,45	200,06		3,38	199,78		3,05

Tabellen 38. 39. 40.

Tag f/f_0 t	Erle			Weissbuche			Rothbuche		
	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g
12. Juli 0,68 18,2	199,59		—	—		—	—		—
		+0,02			—			—	
13. Juli 0,77 17,6	61		—	—		—	—		—
		+0,01			—			—	
14. Juli 0,80 17,5	62		—	198,32		—	199,26		—
		−0,05			−0,05			−0,02	
15. Juli 0,66 17,4	57		—	27		—	24		—
		+0,05			+0,07			+0,03	
16. Juli 0,78 17,3	62		—	34		—	27		—
		−0,01			+0,01			±0,00	
17. Juli 0,76 16,6	61		3,16	35		4,24	27		4,54
		+0,04			+0,01			—	
21. Juli 0,80 20,4	65		—	36		—	—		—
		+0,02			±0,00			+0,02	
22. Juli 0,81 21,2	67		—	36		—	29		—
		−0,02			±0,00			−0,03	
26. Juli 0,80 19,7	65		3,20	36		4,30	26		4,61
		−0,07			−0,10			−0,06	
29. Juli 0,57 18,6	58		3,09	26		4,14	20		4,47
		+0,06			+0,08			+0,05	
9. Aug. 0,83 17,4	64		3,19	34		4,28	25		4,59
		−0,02			−0,02			−0,02	
12. Aug. 0,70 18,4	62		3,16	32		4,24	23		4,51
		−0,49			−0,55			—	
Im Vacuum getrocknet	13		2,74	197,77		3,65	—		—
		+0,67			+0,67			—	
In ges. f. Luft ausgedehnt	199,80		3,56	198,44		4,78	—		—

Tabellen 41. 42. 43.

Tag f/f_0 t	Fichte			Ahorn			Pappel		
	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g
16. Juli 0,78 17,3	—		—	199,74		—	—		—
		—			±0,00			—	
17. Juli 0,76 16,6	200,81		—	74		—	200,98		—
		±0,00			+0,01			+0,05	
22. Juli 0,81 21,2	200,81		—	199,75		—	201,03		—
		+0,02			±0,00			−0,03	

(Fortsetzung der Tabelle p. 385.)

Tag	Fichte			Ahorn			Pappel		
f/f_0 t	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g	mittl. Länge mm	Diff. mm	Gewicht g
		+0,02			±0,00			−0,03	
26. Juli 0,80 19,7	200,83		3,04	199,75		4,36	201,00		3,87
		−0,01			−0,03			−0,11	
29. Juli 0,57 18,6	82		2,93	72		4,21	200,89		3,73
		±0,00			+0,03			+0,07	
9. Aug. 0,79 19,7	82		3,02	75		4,32	200,96		3,84
		−0,01			−0,02			−0,04	
12. Aug. 0,58 18,7	81		2,97	199,73		4,26	200,92		—
		−0,30			—			—	
Im Vacuum getrocknet	51		2,57	—		—	—		—
		+0,35			—			—	
In ges. f. Luft ausgedehnt	200,86		3,33	—		—	—		—

Aus den vorstehenden Tabellen 32—43 ist ersichtlich, dass sich die Längen der untersuchten Hölzer ebenso wie deren Gewichte in beträchtlicher Weise im Sinne der veränderlichen relativen Luftfeuchtigkeit verändern, und zwar ist nahezu Proportionalität vorhanden. Dass diese Proportionalität sich nur annähernd nachweisen lässt, liegt, abgesehen von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern, wohl hauptsächlich daran, dass die Holzstäbchen ihren Feuchtigkeitszustand und damit Länge und Gewicht nicht so rasch wechseln können, als sich der relative Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft ändert. Tritt aber ein Wechsel im relativen Feuchtigkeitsgehalte der umgebenden Luft ein, so werden sich zunächst die äussersten Faserschichten der Hölzer dieser Aenderung anpassen, während die inneren Schichten erst später nachzufolgen vermögen. Diese unvermeidliche Fehlerquelle ist natürlich auch bei den im vorigen Abschnitte mitgetheilten Untersuchungen wirksam gewesen, hat sich jedoch dort nicht so störend erweisen können, weil es sich dort um stärkere Differenzen handelt, und die Hölzer sich lange Zeit in der gesättigten feuchten Luft befanden. Der Fehler wird jedenfalls um so grösser, je stärker die untersuchten Stäbe gewählt werden.

Dass sich die Schwankungen der Längen dem relativen Feuchtigkeitsgehalte der Luft proportional verhalten würden, war von vornherein wahrscheinlich. Die Hölzer besitzen, wenn der Ausdruck erlaubt ist, eine gewisse hygroskopische Kraft. Diese Kraft wird um so mehr Feuchtigkeit anziehen können, je näher die Luft ihrem Sättigungspunkte ist, sie wird die Feuchtigkeit um so weniger festzuhalten im Stande sein, je mehr der Sättigungsgrad der Luft herabsinkt.

Am unempfindlichsten gegen Längenänderungen, dabei aber ziemlich empfindlich für Gewichtsänderungen im Sinne der schwankenden relativen Luftfeuchtigkeit, zeigen sich Ahorn, Rothbuche, Kiefer und Fichte. Diese Holzarten dürften sich daher zur Anfertigung hölzerner Maassstäbe am meisten empfehlen. Als praktisches Resultat ergibt sich aus den beiden vorstehenden Abschnitten, dass Holz als ein geeignetes Material für Anfertigung von Maassstäben oder auch für Träger von solchen nicht betrachtet werden kann. Für feinere Messzwecke muss es überhaupt als untauglich erklärt werden, es sei denn, dass es in Räumen und unter Umständen gebraucht werde, welche einen Wechsel der relativen Luftfeuchtigkeit nicht gestatten. Es mag gestattet sein, bei dieser Gelegenheit darauf hinzuweisen, dass in Anbetracht der vorkommenden grossen Längendifferenzen, welche Hölzer in feuchtem und trockenem Zustande aufweisen, jeder Holzdielenbelag in physikalischen Beobachtungsräumen auf die Genauigkeit der Resultate störend einwirken kann. Als Vorsichtsmaassregel möchte zu empfehlen sein, die Dielenbretter nicht in Längen von mehreren Metern aus einem Stücke, sondern in Aneinandersetzungen von kürzeren Brettern zu verwenden.

V. Verhalten von Ahorn, Rothbuche, Pappel und Pflaume.

Das Holz von Ahorn, Rothbuche, Pappel und Pflaumenbaum zeigte sich bei den Untersuchungen abweichend von dem Verhalten der im dritten Abschnitte behandelten Holzarten. Während letztere Hölzer nach der durch die Austrocknung hervorgerufenen Verkürzung sich durch Wasserdampfaufnahme wieder soweit verlängerten, dass sie den

ursprünglichen Längenzustand, den sie luftrocken besassen, wieder erreichten und bei weiterer Wasserdampfaufnahme überschritten, vermochten die obengenannten Hölzer den ursprünglichen lufttrockenen Längenzustand nach der Austrocknung nicht wieder zu erreichen, obwohl sie an Gewicht infolge von aufgenommenem Wasserdampf erheblich zunahmen. Dabei ist jedoch bemerkenswerth, dass die Ursache dieser Erscheinung bei dem Pflaumenholz eine andere zu sein scheint, als bei den übrigen Holzarten, die die gleiche Eigenthümlichkeit aufweisen. Ahorn, Rothbuche und Pappel zeigen nach der infolge von Wasserentziehung bemerkbaren Zusammenschrumpfung bei erneuter Wasseraufnahme wohl eine Längenzunahme, diese Zunahme bleibt aber kleiner, als die vorherige Einschrumpfung war. Wurden Stäbchen aus diesen Holzarten, ohne vorherige Austrocknung, in gesättigte feuchte Luft oder ins Wasser gebracht, so zeigten sie bei Gewichtszunahme auch eine Längenzunahme. Eine zweite Austrocknung führte bei diesen Hölzern gewöhnlich zu viel beträchtlicheren Verkürzungen, als bei der ersten Austrocknung erreicht werden konnte. Bei keinem dieser Hölzer war es jedoch möglich, nachzuweisen, dass eine Verkürzung infolge von Wasseraufnahme stattfand.

Anders liegen die Verhältnisse jedoch bei den untersuchten Pflaumenholzstäbchen. Auch hier wird nach erfolgter Austrocknung bei erneuter Wasseraufnahme zuerst eine Längenzunahme bemerkbar, welche aber hinter dem Betrage der erst erfolgten Verkürzung zurückbleibt, es zeigt sich jedoch, dass bei weiterer Wasserdampfaufnahme sich das Stäbchen von neuem verkürzt.

Mit dieser Beobachtung stimmt auch die Thatsache überein, dass ein in lufttrockenem Zustande befindliches Stäbchen, nachdem es in die gesättigte feuchte Luft gebracht war, unter wachsendem Gewichte eine deutliche Abnahme der Länge zeigte.

Allen diesen Hölzern ist offenbar durch die völlige Wasserentziehung eine innere dauernde Veränderung zugefügt worden, welche sich durch nachherige erneute Aufnahme von Wasser nicht wieder ausgleichen lässt. Bei dem Pflaumen-

holz tritt die merkwürdige Erscheinung hinzu, dass es durch Wasseraufnahme kürzer zu werden vermag. Sogar die Pflaumenholzstäbchen, welche in lackirtem und polirtem Zustande in die gesättigte feuchte Luft gebracht wurden, zeigten eine weit über die möglichen Beobachtungsfehler hinausgehende Verkürzung, nachdem die Feuchtigkeit durch Lack und Politur diffundirt war (siehe nächsten Abschnitt). Im Folgenden sind einige Tabellen aus dem zahlreicheren Beobachtungsmaterial aufgeführt, aus denen obige Ausführungen erhellen.

Ahorn.

Tabelle 44.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in	Verlängerungen gegen den 1. trockenen Zustand in		Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen vom 1. trockenen Zustande aus in	
	mm	mm	Proc.		1/10 g	Proc.
Lufttrocken	199,62	+0,31	0,15	4,07	45	12,4
Getrocknet 5 Tage . .	199,31	—	—	3,62	—	—
In gesätt. feucht. Luft						
nach 6 Tagen . . .	199,58	+0,26	0,13	4,68	106	29,3
„ 9 „ . . .	199,59	+0,28	0,14	4,69	107	29,5
Voll Wasser	199,58	+0,26	0,13	7,62	399	110,2
Getrocknet	199,31	±0,00	—	3,55	—7	—
Nach 65 Tag. lufttrocken	199,64	+0,33	0,16	4,15	53	14,6

Tabelle 45.

Lufttrocken	199,76	0,28	0,14	4,33	62	16,7
Getrocknet 5 Tage . .	199,48	—	—	3,71	—	—
In gesätt. feucht. Luft						
nach 6 Stunden . . .	199,67	0,19	0,10	4,04	33	8,8
„ 1 Tage	199,67	0,19	0,10	4,40	69	18,6
„ 4 Tagen . . .	199,70	0,22	0,11	4,94	123	33,0
Getrocknet 6 Tage . .	199,51	+0,03	—	3,71	—0	—
Voll Wasser	199,70	0,19	0,10	7,46	375	100,9

Tabelle 46.

Lufttrocken	200,87	0,43	0,21	2,83	34	13,7
In gesätt. feucht. Luft						
nach 6 Stunden . . .	201,02	0,58	0,29	2,95	47	18,7
„ 1 Tage	201,12	0,67	0,34	3,17	68	27,4
„ 2 Tagen . . .	201,13	0,69	0,34	3,21	73	29,2
Getrocknet 4 Tage . .	200,44	—	—	2,48	—	—

Tabelle 47.

Lufttrocken	200,81	0,53	0,26	2,94	41	16,3
In gesätt. Luft nach 1 Tg.	200,96	0,68	0,34	3,19	66	26,3
„ „ „ „ 5 „	201,02	0,74	0,37	3,65	112	35,4
Getrocknet 6 Tage . .	200,28	—	—	2,53	—	—

Rothbuche. Tabelle 48.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Verlängerungen gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen vom 1. trockenen Zustande aus in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	199,24	0,63	0,32	4,61	65	16,4
Getrocknet 5 Tage . .	198,60	—	—	3,96	—	—
In gesätt. feucht. Luft						
nach 6 Stunden . . .	198,79	0,19	0,10	4,26	30	7,6
„ 1 Tage	199,07	0,47	0,24	4,70	74	18,6
„ 2 Tagen . . .	199,08	0,48	0,24	5,13	117	29,5
„ 5 „ . . .	199,13	0,53	0,27	5,32	135	34,2
Getrocknet 6 Tage . .	198,25	−0,35	−0,17	3,97	+1	—
Voll Wasser	198,85	0,25	0,13	7,82	386	97,4

Besonders auffällig ist in vorstehender Tabelle die starke Einschrumpfung bei der zweiten Austrocknung, obwohl fast genau das Gewicht wie bei der ersten Austrocknung vorhanden ist.

Tabelle 49.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Verlängerungen gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen vom 1. trockenen Zustande aus in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	199,77	0,59	0,29	4,52	55	13,9
Getrocknet 3 Tage . .	199,21	0,03	0,01	3,98	1	—
„ 6 „ . .	199,19	—	—	3,97	—	—
In gesätt. Luft nach 5 Tg.	199,53	0,34	0,17	5,29	132	33,2
Voll Wasser	199,42	0,24	0,12	7,81	384	96,7
Getrocknet 3 Tage . .	198,47	−0,72	−0,36	3,98	1	—
Lufttrocken nach 65 Tag.	198,91	−0,28	0,14	4,59	62	15,6

Auch hier ist bei der zweiten Austrocknung fast genau das Gewicht wie bei der ersten Austrocknung vorhanden, aber die Einschrumpfung bei der zweiten Austrocknung ist noch grösser als bei der vorigen Tabelle.

Tabelle 50.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Verlängerungen gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen vom 1. trockenen Zustande aus in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	199,83	0,40	0,20	2,75	36	15,3
In ges. feucht. Luft n. 1 T.	199,95	0,52	0,26	2,99	60	25,2
„ „ „ „ „ 6 „	200,00	0,58	0,29	3,12	74	31,0
Getrocknet 6 Tage . .	199,43	—	—	2,38	—	—
Voll Wasser	200,01	0,57	0,29	5,80	341	143,1

Tabelle 51.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Verlängerungen gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen vom 1. trockenen Zustande aus in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	200,19	0,62	0,31	2,69	31	13,0
In gesätt. feucht. Luft						
nach 6 Stunden . . .	200,32	0,75	0,38	2,82	44	18,3
„ 1 Tage . . .	200,45	0,88	0,44	3,03	65	27,3
„ 2 Tagen . . .	200,48	0,91	0,46	3,05	67	28,3
„ 3 „ . . .	200,48	0,91	0,46	3,16	78	32,6
„ 4 „ . . .	200,48	0,92	0,46	3,19	81	34,2
Getrocknet $^1/_2$ Tag . .	200,06	0,50	0,45	2,62	24	10,0
„ 6 Tage . .	199,57	—	—	2,38	—	—
Voll Wasser	200,48	0,92	0,46	5,80	342	143,9

In Tab. 50 und 51 ist bemerkenswerth, dass die Hölzer nach der Austrocknung im Wasser genau die Länge annehmen, welche sie in der gesättigten feuchten Luft angenommen hatten.

Pappel.

Tabelle 52.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Verlängerungen gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen vom 1. trockenen Zustande aus in $^1/_{100}$ g	Proc.
Lufttrocken	200,94	0,63	0,21	3,84	54	16,5
Getrocknet 5 Tage . .	200,30	—	—	3,30	—	—
In gesätt. feucht. Luft						
nach 6 Stunden . . .	200,46	0,15	0,07	3,55	25	7,6
„ 1 Tage	200,68	0,37	0,18	3,90	60	18,2
„ 3 Tagen . . .	200,74	0,43	0,21	4,20	91	27,5

Tabelle 53.

Lufttrocken	200,51	0,35	0,18	3,30	43	15,1
Getrocknet 5 Tage . .	200,16	—	—	2,87	—	—
In gesätt. feucht. Luft						
nach 3 Tagen . . .	200,23	0,07	0,04	3,74	87	30,4
Voll Wasser	200,23	0,07	0,04	6,98	411	143,5
Getrocknet 3 Tage . .	199,32	−0,84	−0,42	2,90	3	—
Lufttrocken nach 65 Tag.	199,57	−0,59	−0,29	3,33	47	16,3

Tabelle 54.

Lufttrocken	198,90	0,40	0,20	2,80	35	14,0
In gesätt. feucht. Luft						
nach 1 Tage	198,95	0,44	0,22	3,06	60	24,6
„ 2 Tagen . . .	198,96	0,45	0,23	3,17	72	29,4
Getrocknet 6 Tage . .	198,51	—	—	2,45	—	—
Voll Wasser	198,94	0,43	0,22	6,00	355	144,6

Tabelle 55.

Zustand des Holzes	Mittlere Länge in mm	Verlängerungen gegen den 1. trockenen Zustand in mm	Verlängerungen gegen den 1. trockenen Zustand in Proc.	Gewichte in g	Gewichtsdifferenzen vom 1. trockenen Zustande aus in $^1/_{100}$ g	Gewichtsdifferenzen vom 1. trockenen Zustande aus in Proc.
Lufttrocken	202,47	0,36	0,18	2,94	32	12,21
In gesätt. feucht. Luft						
nach 6 Stunden . . .	202,52	0,42	0,21	3,07	45	17,1
„ 1 Tage	202,57	0,46	0,23	3,32	70	26,8
„ 2 Tagen . . .	202,58	0,47	0,23	3,39	78	29,6
„ 3 „ . . .	202,58	0,47	0,23	3,43	81	31,1
Getrocknet 1/4 Tag . .	202,42	0,31	0,38	2,87	26	9,8
„ 6 Tage . .	202,11	—	—	2,62	—	—
Voll Wasser	202,58	0,47	0,23	6,27	365	139,3

Pflaumenbaum.

Tabelle 56.

Lufttrocken	198,30	0,27	0,17	3,53	37	11,8
Getrocknet 4 Tage . .	198,04	—	—	3,16	—	—
In gesätt. feucht. Luft						
nach 6 Stunden . . .	198,24	0,20	0,10	3,42	26	8,3
„ 1 Tage	198,22	0,18	0,09	3,86	70	22,6
„ 2 Tagen . . .	198,18	0,14	0,07	3,96	80	25,7
„ 3 „ . . .	198,16	0,12	0,06	3,99	83	26,8
Voll Wasser	198,16	0,12	0,06	6,70	354	114,4
Getrocknet 4 Tage . .	197,98	−0,06	−0,03	3,16	—	—

Tabelle 57.

Lufttrocken	199,95	0,11	0,05	4,42	46	11,7
In gesätt. feucht. Luft						
nach 1 Tage	199,95	0,10	0,05	4,72	77	19,5
„ 2 Tagen . . .	199,91	0,06	0,03	4,79	83	21,0
„ 3 „ . . .	199,90	0,02	0,01	4,84	88	22,2
Trocken	199,85	—	—	3,96	—	—
Voll Wasser	199,88	0,04	0,02	6,53	257	63,6

VI. Verhalten von polirten, lackirten und ölgetränkten Hölzern.

Nach den bisher angestellten Untersuchungen lag die praktische Frage nahe, ob die Hölzer durch eine geeignete Behandlung, als z. B. Politur, Lacküberzug, Paraffin- oder Oeltränkung wirksam gegen den längenändernden Einfluss der Feuchtigkeit geschützt werden könnten. Es wurden einige Stäbchen von denselben Dimensionen, die bisher angewendet wurden, aus verschiedenen Holzarten hergestellt und sorg-

fältig und allseitig polirt, lackirt oder mit Leinöl, resp. Paraffin getränkt. Die bei gewöhnlicher Temperatur getränkten Hölzer blieben drei Tage im Oele liegen, die im heissen Leinöl getränkten Stäbchen blieben einige Minuten in dem siedenden Oele.

Das Resultat dieser Versuche besteht darin, dass sich keines der auf die angegebene Art behandelten Holzstäbchen unempfindlich gegen die Feuchtigkeitseinflüsse erwies. Nachdem die Stäbchen einige Zeit in gesättigter feuchter Luft gewesen waren, zeigten sie ausnahmslos Gewichts- und Längenänderungen wie die nicht behandelten Hölzer, nur in schwächerem Maasse. Besonders stark ist durch Politur und Lacküberzug die Ausdehnung des Nussbaumholzes verringert worden. Die Stäbchen wurden nur wenige Tage in der gesättigten feuchten Luft gelassen, während dieser Zeit zeigten sich Politur und Lacküberzug wohl erhalten.

Tabelle 58.

Art des Holzes	Art der Behandlung	Längen		Gewichte	
		trocken mm	4 Tage in gesätt. Luft mm	trocken g	4 Tage in gesätt. Luft g
Nussbaum	Paraffintränkung	200,98	203,06	3,79	4,67
„	Politur	201,00	201,13	2,71	3,18
„	Lacküberzug	198,75	198,80	2,52	2,73
Mahagoni	Paraffintränkung	197,29	197,66	3,74	4,23
„	Leinöltränkung	198,84	199,07	3,61	4,07
„	Tränkung mit heissem Leinöl	197,55	197,81	3,42	3,81
„	Politur	199,16	199,53	2,86	3,20
„	Lacküberzug	198,39	198,49	2,63	2,84
Eiche	Paraffintränkung	199,54	199,95	2,55	2,98
„	Politur	198,61	198,94	2,55	2,96
„	Lacküberzug	198,53	198,77	2,32	2,53
Pappel	Tränkung mit heissem Leinöl	201,40	201,61	2,72	3,26
Pflaumenbaum	Politur	197,94	197,86	3,12	3,50
Pflaumenbaum	Lacküberzug	198,55	198,51	3,00	3,22

Der Einfluss der Paraffintränkung selbst auf den Längenzustand war nicht festzustellen, da sich die Marken im heissen Paraffin auflösten. Die mit Paraffin behandelten Hölzer zeigten sich gleichmässig mit Paraffin durchdrungen

und überall einen glänzenden, fettigen Schnitt. Jedoch war allenthalben nur die Zellwand durchdrungen, die Zelllumina zeigten sich offen. Es ist bemerkenswerth, dass die Behandlung mit Paraffin die Hölzer am wenigsten vor dem Feuchtigkeitseinflusse bewahrte, obwohl sie am tiefsten in die Hölzer eindrang.

Beide Pflaumenholzstäbchen zeigen sich nach der durch Diffusion stattgefundenen Wasseraufnahme verkürzt.

Die Paraffintränkung gewährt keinen Schutz vor der Feuchtigkeit und der infolge davon stattfindenden Längenänderung. Auch die Tränkung mit Leinöl und Politur schützt nur in geringem Grade. Den relativ besten Schutz gewährt offenbar der Lacküberzug, weshalb sich dieser für hölzerne Maassstäbe besonders empfehlen dürfte.

VII. Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf Elfenbein.

Als Untersuchungsstück diente ein in der Längenrichtung des Zahnes ausgeschnittenes Lineal von 15 mm Breite, 2 mm Stärke und 300 mm Länge. Die Marken waren in derselben Weise wie auf den Holzstäbchen in Siegellack eingerissen, der aufgelöst aufgetragen worden war. Das Austrocknen erfolgte im Recipienten der Quecksilberluftpumpe. Das Stäbchen wurde auf seinen beiden Breitseiten gemessen und aus diesen Messungen das Mittel genommen.

Tabelle 59.

	Mittl. Länge mm	Gewichte g	Längenunterschiede v. trock. Zustande aus	Gewichtsuntersch. v. tr. Zust. aus
Lufttrocken	202,91	18,21	0,94%	11,9%
Getrocknet 1 Tag . . .	201,56	16,96	0,27 „	4,0 „
„ 2 Tage . .	201,34	16,61	0,11 „	1,8 „
„ 3 „ . . .	201,01	16,31	—	— „
In ges. feucht. Luft 1 Tag	201,47	16,89	0,23 „	3,5 „
„ „ „ „ 3 Tage	203,37	19,20	1,17 „	17,7 „
„ „ „ „ 4 „	203,39	19,41	1,18 „	19,0 „

Die Längen zeigen sich den Gewichten sehr nahezu proportional. Elfenbein ist also in hohem Maasse hygroskopisch, wird nur von wenigen Hölzern in dieser Hinsicht über-

troffen und eignet sich daher wenig als Material für Maassstäbe.[1])

VIII. Schlussübersicht.

1) Innerhalb gewisser Grenzen erweist sich die Länge der Hölzer in Richtung ihrer Fasern abhängig von dem Wassergehalte der Holzzellwand, und zwar kann bei einer Wasseraufnahme von 20—30 Proc. die Längenzunahme je nach der Holzart 0,1 bis 2 Proc. betragen.

2) Die Hölzer sind am kürzesten, wenn ihnen alles Wasser entzogen ist.

3) Trockene Hölzer sind in hohem Grade hygroskopisch.

4) Die grösste Länge erreichen die Hölzer durch Aufnahme von Wasserdampf aus mit letzterem gesättigter Luft, oder durch völlige Durchtränkung mit Wasser.

5) Im allgemeinen wächst die Länge der Hölzer mit der Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes vom trockenen Zustande aus. Nachdem die Hölzer ihren grössten Längenzustand erreicht haben, dauert die Feuchtigkeitsaufnahme aus der gesättigten Luft zwar fort, geht aber viel langsamer als vordem vor sich.

6) Einige Hölzer vermögen nach ihrer völligen Austrocknung den Längenzustand, welchen sie lufttrocken besassen, nicht wieder zu erreichen. Besonders merkwürdig ist das Verhalten des Pflaumenbaumholzes, welches nach Erreichung eines gewissen Maximums, umgekehrt proportional der Feuchtigkeitszunahme, an Länge abnimmt.

7) Längenzustand und Gewicht der Hölzer wachsen mit der relativen Feuchtigkeit der Luft und verkleinern sich mit derselben (siehe Tab. 62).

8) Die üblichen Behandlungsweisen der Hölzer mit Politur, Oeltränkung, Lackirung vermögen die Hölzer vor dem Einflusse des Wasserdampfes der gesättigten Luft nicht zu bewahren. Den besten Schutz gewährt die Lackirung.

9) Elfenbein ist in der Längsrichtung des Zahnes star-

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 24. p. 24. 1885.

ken Längenänderungen im Sinne der Feuchtigkeitsänderungen unterworfen.

Als praktische Folgerung ergibt sich aus diesen Resultaten, dass bei der Verwendung von Holz zur Anfertigung von Maassstäben Vorsicht in der Auswahl der Holzarten durchaus geboten ist. Nussbaum, Mahagoni und Eiche sind für Messungszwecke überhaupt unverwendbar. Am besten düfte sich Ahorn, Rothbuche, Fichte und Linde eignen. Diese Hölzer zeigen auch nur geringe Längenschwankungen infolge von Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit. Stets sollten aber Hölzer, die zu Messungszwecken verwendet werden, mit einem sorgfältigen Lacküberzug versehen werden. Auch bei der Verwendung von Elfenbein zu Maassstäben ist Vorsicht geboten.

Nachstehend folgen zwei Tabellen, von denen die erste die in den Tabellen 1—31 und 44—57 enthaltenen grössten Längenunterschiede mit den entsprechenden Gewichtsdifferenzen, beide in Procenten enthält; in der zweiten sind die aus den Tabellen 32—43 ersichtlichen grössten Längenunterschiede zusammengestellt, welche die Hölzer infolge der Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit zeigten.

Tabelle 60.

Nr. d. Tab.		Zunahmen in Proc. der Längen	Zunahmen in Proc. der Gewichte
1.	Nussbaum	2,08	35,1
2.	„	1,85	37,1
3.	„	0,99	34,8
4.	„	1,12	37,0
5.	Mahagoni	0,56	25,7
6.	„	0,56	20,4
7.	„	0,33	21,4
8.	Eiche	0,35	37,9
9.	„	0,45	24,4
10.	„	0,49	33,7
11.	Weissbuche	0,34	32,5
12.	„	0,33	32,1
13.	„	0,42	31,0
14.	Erle	0,35	39,0
15.	„	0,28	28,2
16.	„	0,34	30,0
17.	Ebenholz	0,15 (0,14)	51,4 (17,4)
18.	Ebenholz	0,25 (0,23)	48,9 (39,4)
19.	„	0,15	12,5
20.	Fichte	0,20	29,8
21.	„	0,12	24,6
22.	„	0,17	29,6
23.	Kiefer	0,30	27,7
24.	„	0,22	26,3
25.	„	0,35	28,5
26.	Linde	0,17	30,5
27.	„	0,16	25,5
28.	„	0,18	26,9
29.	Birne	0,17	22,8
30.	„	0,26	30,1
31.	Apfel	0,20	25,5

Tabelle 61.

Nr. d. Tab.		Zunahmen in Proc. der Längen	Gewichte	Nr. d. Tab.		Zunahmen in Proc. der Längen	Gewichte
44.	Ahorn	0,15*	12,4*	51.	Rothbuche	0,46	34,0
45.	„	0,14*	16,7*	52.	Pappel	0,21*	16,5*
46.	„	0,34	29,2	53.	„	0,18*	15,1*
47.	„	0,37	35,4	54.	„	0,23*	29,4*
48.	Rothbuche	0,32*	16,4*	55.	„	0,23	31,1
49.	„	0,29*	13,9	56.	Pflaumen-	0,17	11,8
50.	„	0,29	31,0	57.	holz	0,05	11,7
				59.	Elfenbein	1,18	19,0

NB. Die Zahlen, welche mit * versehen sind, beziehen sich auf den Unterschied zwischen dem lufttrockenen Zustand und der ersten Austrocknung.

Tabelle 62.

	Relat. Luftfeuchtigkeit	Längendiff. Proc.		Relat. Luftfeuchtigkeit	Längendiff. Proc.
Nussbaum	0,814 0,570	0,377	Erle	0,814 0,665	0,047
Mahagoni	0,814 0,570	0,057	Eiche	0,798 0,584	0,062
Ebenholz	0,814 0,665	0,030	Linde	0,798 0,584	0,028
Fichte	0,798 0,765	0,012	Ahorn	0,814 0,665	0,019
Weissbuche	0,814 0,570	0,050	Kiefer	0,798 0,570	0,043
Rothbuche	0,814 0,570	0,043	Pappel	0,814 0,570	0,069

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. F. Kohlrausch für die Anregung zu dieser Arbeit und die fortdauernd freundliche Unterstützung beim Verlaufe der Beobachtungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Phys. Inst. der Univ. Würzburg.

X. *Eine neue Form des Electrodynamometers; von R. Börnstein.*

Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 17. Febr. 1888.

In der bisherigen Form des Electrodynamometers dient die Ablenkung der beweglichen Drahtrolle als Maass für die zweite Potenz der Stromstärke. Da es mitunter wünschenswerth sein kann, die erste Potenz der Stromstärke aus der Ablenkung direct zu entnehmen, so ist für diesen Fall die nachfolgend beschriebene Einrichtung vielleicht von Interesse.

Das Dynamometer wird so aufgestellt, dass die Drehungsaxe der beweglichen Rolle in die Richtung der erdmagnetischen Kraft fällt, und dass also eine Einwirkung des Erdmagnetismus nicht stattfindet. Diese Drehungsaxe besteht aus einem eisernen Stabe, welcher nahe an seinem unteren Ende die bewegliche Rolle trägt und aufwärts durch die feste Rolle hindurch verlängert ist. Sein unteres, spitzes Ende ruht auf einer kleinen, eisernen Pfanne im Innern des Rahmens, der die Windungen der festen Rolle trägt. Diese Pfanne ist isolirt im Rahmen befestigt und dient zur Zuleitung des Stromes in die bewegliche Rolle; die Ableitung erfolgt am oberen Ende der Drehaxe, welches halbkreisförmig gekrümmt und mit einer Spitze versehen ist, die genau in der geometrischen Drehaxe liegt und auf einer an isolirtem Halter angebrachten eisernen Pfanne ruht. Die beiden Enden der Axe sind durch zwischengelagerte Hartgummitheile voneinander isolirt und mit den Drahtenden der beweglichen Rolle verbunden.

Zwischen dem oberen Ende der Drehaxe und derjenigen Stelle, an welcher sie aus der festen Rolle heraustritt, ist an ihr eine Schnur und ein gekrümmter Hebel befestigt, welche beide nach unten hin gerichtet sind und in einer zur Drehaxe senkrechten Ebene liegen, sowie zur Erhaltung indifferenten Gleichgewichtes ein dem Hebel entsprechender aufwärts gerichteter Stab. Die Schnur führt über ein zur Seite auf festen Ständern angebrachtes Paar von Messingrollen und trägt an ihrem herabhängenden freien Ende ein

Gewicht Q. Der Hebel ist mit einer Nuth versehen und so gekrümmt, dass bei Drehung der Axe um einen Winkel α die Schnur sich an den Hebel anlegt, unter Emporheben des Gewichtes Q, und dass alsdann das Loth p von der Axe auf den geradlinig gespannten Theil der Schnur (resp. auf dessen Verlängerung) proportional ist mit $\sin\alpha \operatorname{tg}\alpha$.

Dies Loth stellt gleichzeitig den Hebelarm dar, an welchem das Gewicht Q im Sinne einer Verkleinerung von α wirkt.

Wird nun ein Strom von der Intensität i durch beide Rollen des Dynamometers geführt, so dreht derselbe vermittelst electrodynamischer Wechselwirkung die bewegliche Rolle um einen Winkel α, und zwar bei passender Schaltung in solchem Sinne, dass das Gewicht Q gehoben wird. Es tritt Gleichgewicht ein, sobald die mit der Drehung zunehmende Wirkung dieses Gewichtes der electrodynamischen Wirkung gleichkommt. Das Drehungsmoment der electrodynamischen Kraft wird gemessen durch $i^2 \cos\alpha$, dasjenige, welches vom Gewicht Q herrührt, ist gleich pQ, also proportional mit $Q \sin\alpha \operatorname{tg}\alpha$; und folglich findet bei Gleichgewicht die Beziehung statt:

$$c\, i^2 \cos\alpha = Q \sin\alpha \operatorname{tg}\alpha\,,$$

wobei c eine Constante ist. Daraus folgt:

$$i = \sqrt{\frac{Q}{c}} \operatorname{tg}\alpha.$$

Also ist die trigonometrische Tangente des Ausschlagswinkels proportional der ersten Potenz der Stromstärke.

Die Ablenkung erfolgt immer nur in einem Sinne, unabhängig von der Stromrichtung. Die Empfindlichkeit kann durch geeignete Wahl des Gewichtes Q verändert werden. Bei Aufhören des Stromes wird die bewegliche Rolle durch das Gewicht Q zurückgedreht und legt sich gegen einen die Ruhelage fixirenden Anschlag.

Will man nicht durch einen Drehungswinkel, sondern durch lineare Ablenkung die Stromstärke messen, so kann

für diesen Zweck an der Drehaxe eine senkrecht von ihr abstehende und schräg nach unten gerichtete Gabel angebracht werden, zwischen deren beiden Zinken eine zur Drehaxe parallele Rolle sich befindet. Diese Rolle ist drehbar und mit ihrem unteren Ende an einem horizontalen Stabe befestigt, welcher durch Leitrollen auf horizontale Bewegung in seiner eigenen Längsrichtung beschränkt ist. Seine Verschiebung im Falle einer Ablenkung ist proportional mit tg α und also ein Maass für die Stromstärke i.

Um den Apparat als Electricitätszähler zu verwenden, kann der horizontal bewegliche Stab mit einem Linearplanimeter verbunden werden. Liest man dann zu verschiedenen Zeiten die Stellung der Planimeterrolle ab, so ergibt die Differenz zweier Ablesungen für die Zwischenzeit die Grösse $\int i\, dt$.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1888. ANNALEN № 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXIV.

I. *Electrische Untersuchungen;*
von G. Quincke.

(Hierzu Taf. III Fig. 1—6.)

XIII. Ueber die magnetischen Eigenschaften der Gase.

(Die Resultate und Methoden der folgenden Untersuchung wurden zum grösseren Theile dem naturhistorisch-medicinischen Verein zu Heidelberg am 2. Mai 1884 [1]) und der Mathematical and Physical Section of the British Association zu Manchester am 6. September 1887 [2]) mitgetheilt.)

§ 84. Der magnetische Druck der Flüssigkeiten und Gase. — Bringt man eine magnetische Flüssigkeit in ein Magnetfeld von der Kraft H_1, so übt die Flüssigkeit unter dem Einfluss der magnetischen Kräfte senkrecht zu den Magnetkraftlinien einen Druck auf die Flächeneinheit aus von der Grösse:

$$D = \frac{\mathfrak{K}}{8\pi} H_1^2, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{K}$ die Dimagnetisirungsconstante der Flüssigkeit ist.

Aehnlich wie Flüssigkeiten verhalten sich auch Gase.

An der Grenze einer Flüssigkeit und eines Gases mit den Dimagnetisirungsconstanten $\mathfrak{K}_1$ und $\mathfrak{K}$ ist also in demselben Magnetfelde eine magnetische Druckdifferenz:

$$D_1 - D = \frac{\mathfrak{K}_1 - \mathfrak{K}}{8\pi} H_1^2. \tag{2}$$

Zwischen den kegelförmigen Polen eines Electromagnets hat man ein Magnetfeld mit veränderlicher Kraft. Die Kraft

---

1) Quincke, Verhandl. d. naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg. III. 3. p. 263. 1884.

2) Quincke, Rep. Brit. Assoc. 1887. p. 608.

ist am grössten auf der kürzesten Magnetkraftlinie. Alle Körper werden durch die magnetischen Druckkräfte nach der Stelle der grössten magnetischen Kraft oder der kürzesten Magnetkraftlinie hingetrieben.

Indem man früher die Körper umgeben von atmosphärischer Luft in einem Magnetfelde von veränderlicher Kraft untersuchte, wurden sie nach der kürzesten Magnetkraftlinie hingetrieben oder von dieser fortgetrieben und in magnetische oder diamagnetische Körper unterschieden. Bei den ersteren war der magnetische Druck an der Oberfläche grösser, bei den letzteren kleiner als der der angrenzenden Luft. Die ersteren haben eine Dimagnetisirungsconstante, grösser als Luft; die letzteren kleiner als Luft.

Man kann nun die Grenzfläche einer Flüssigkeit und eines Gases auch in ein Magnetfeld von constanter magnetischer Kraft H_1 bringen, zwischen zwei parallele Polflächen. Wenn sich die Grenzfläche von Flüssigkeit und Gas in diesem Magnetfeld verschiebt, so bleibt die Differenz der magnetischen Druckkräfte doch ungeändert, und man kann dieselbe durch einen hydrostatischen Druck im Gleichgewicht halten.

Ich habe auf diese Weise im X. Abschnitt[1]) meiner „Electrischen Untersuchungen" für Magnetfelder von 6000 bis 12000 C.G.S. Feldstärke mit dem magnetischen Manometer die magnetische Druckdifferenz verschiedener Flüssigkeiten und atmosphärischer Luft durch einen hydrostatischen Druck gemessen oder die Differenz der Dimagnetisirungsconstanten verschiedener Flüssigkeiten und atmosphärischer Luft bestimmt.[2])

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24**. p. 347. 1885.

2) Hr. Th. Wähner hat (Wien. Ber. **96**. (2) p. 1. 16. 6. 1887) unter Theilnahme des Hrn. L. Kusminsky über Anregung des Hrn. Hofrathes Stefan im Wiener physikalischen Institut die Messungen der magnetischen Druckkräfte für Eisenchloridlösungen, Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether nach der von mir angegebenen Methode wiederholt und dabei nur etwa halb so grosse Zahlen wie ich selbst gefunden, welche mit den von Schuhmeister in demselben Institut nach anderer Methode erhaltenen übereinstimmen.

Zur Messung der Feldstärken benutzte ich dieselben Apparate und Methoden sowohl bei der Untersuchung der magnetischen Druckkräfte

Umgekehrt lassen sich aber auch verschiedene Gase mit derselben Flüssigkeit vergleichen und dadurch die Dimagnetisirungsconstanten verschiedener Gase bestimmen.

---

von Flüssigkeiten, als auch bei der Bestimmung der electromagnetischen Drehung der Polarisationsebene von Natriumlicht durch Wasser und Schwefelkohlenstoff in absolutem Maass. Da ich bei der letzteren Untersuchung (vgl. § 76. Wied. Ann. **24.** p. 611. 1885) nahezu dieselben Zahlen, wie die Herren Gordon, H. Becquerel, Lord Rayleigh und andere gefunden habe, so sind auch Fehler in der Bestimmung der Feldstärke bei der ersten Untersuchung wenig wahrscheinlich.

Die Messung des hydrostatischen Druckes bei Flüssigkeitssäulen von 0,7 bis 30 mm Höhe bietet aber, wenn nicht die äusserste Genauigkeit verlangt wird, so wenig Schwierigkeiten, dass hierbei ein Fehler nicht wohl anzunehmen ist, sobald man für gute Benetzung der Glasröhren sorgt. Die in Heidelberg benutzten Glasröhren wurden vor dem Gebrauche längere Zeit mit heisser, concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure im Wasserbade erhitzt, mit destillirtem Wasser mehrfach ausgespült, längere Zeit mit heissem destillirten Wasser gefüllt und schliesslich mit Durchsaugen von trockener Luft getrocknet, um die Benetzung der Glaswand durch die Flüssigkeit und die leichte Beweglichkeit der Flüssigkeitskuppe zu sichern.

Hr. Dr. James Howard hat im letzten Winter im hiesigen physikalischen Institut mit möglichster Sorgfalt sämmtliche Messungen wiederholt und folgende Werthe gefunden, die mit meinen eigenen früheren Bestimmungen nahe übereinstimmen.

			$\mathfrak{k} \cdot 10^{10}$	
		Quincke	Howard	Wähner
Wasser		−4,278	−4,248	−2,758
Alkohol		−3,484	−3,294	−2,149
Steinöl		−3,664	−3,838	—
Eisenchlorid in Methylalkohol	(1,3942)	308,9*	300,8	—
„ „ Wasser	(1,4345)	281,4*	—	191,9

Die mit einem * bezeichneten Zahlen wurden aus Beobachtungen an Eisenchloridlösungen ähnlicher Concentration durch Interpolation berechnet.

Hr. Wähner gebrauchte zu den Messungen des hydrostatischen Druckes ein Ablesemikroskop mit Mikrometerschraube, welches an einem Holzklotz zwischen den Ankern des Electromagnets befestigt war. Da nicht angegeben wird, ob die Mikrometerschraube aus unmagnetischem Metall bestand, und ob der Holzklotz beim Erregen des Electromagnets seine Lage beibehielt; da ferner nähere Angaben über Aufstellung und Reinigung der magnetischen Manometer fehlen, so fehlt mir jeder Anhaltspunkt, zu beurtheilen, welche Umstände die Werthe von $\mathfrak{k}$ haben soviel kleiner finden lassen.

Dabei habe ich wieder den in § 70 beschriebenen Apparat[1]) benutzt.

Als magnetisches Manometer dienten U-förmige Glasröhren mit vertikalen Schenkeln vom Durchmesser $2r_1$ und $2r_2$ im Lichten und 200 mm Abstand voneinander. Dieselben wurden halb mit diamagnetischer Flüssigkeit gefüllt und die Flüssigkeitskuppe des engeren Schenkels zwischen die cylinderförmigen Pole des Berliner Electromagnets[2]) geschoben, dessen verticale Endflächen 24 mm Durchmesser und 3,5 mm Abstand hatten.

Zwei massive Messingnasen von 3,5 mm Dicke hielten die Pole in dem gewünschten Abstand. Dieselben mussten im Laufe der Untersuchung mehrfach gewechselt werden, da sie von den magnetischen, sich gegenseitig anziehenden Polflächen allmählich dünner gequetscht wurden.

Beim Erregen des Electromagnets entsteht ein Magnetfeld von der Stärke H_1, die Flüssigkeitskuppe im engeren Schenkel sinkt um eine Höhe von h cm, welche durch ein Kathetometermikroskop[3]) (§ 53) (ein horizontales Mikroskop mit Ocularmikrometer) gemessen wird. Gewöhnlich entsprachen 17,0 Scalentheile der Mikrometertheilung einem Millimeter. Die Flüssigkeitskuppe in dem weiteren Schenkel befand sich an einer Stelle mit verschwindend kleiner magnetischer Kraft und blieb beim Erregen des Electromagnets ungeändert.

Unterbricht man den electrischen Strom in den Drahtwindungen des Electromagnets, so sinkt die Feldstärke von H_1 auf H_{01}, und die Flüssigkeitskuppe des engeren Schenkels geht in die frühere Lage zurück.

Die Feldstärke H_1 und H_{01} bei geschlossenem und offenem Stromkreis wurde durch die Ablenkung einer Declinationsnadel in der früher § 63 und 64 beschriebenen Weise[4]) gemessen, indem durch besondere Versuche mit Inductions-

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 382. 1885.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 359. 1885.
3) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 719. 1883.
4) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 361. 1885.

spiralen die Stärke des Magnetfeldes festgestellt und mit den Ablenkungen der Declinationsnadel verglichen worden war.

Eine graphische Interpolation gab den Werth der Feldstärke H_1, welche einer beliebigen Ablenkung der Declinationsnadel entsprach. Die magnetischen Steighöhen wurden für wenig voneinander verschiedene Feldstärken beobachtet, und unter der Voraussetzung, dass sie proportional dem Quadrat der Feldstärken zunehmen, auf die mittlere Feldstärke H_1 reducirt. In den folgenden Tabellen ist diese Reduction schon angebracht.

Man hat nun nach Gl. (2):

$$(3)\qquad h\left(1+\frac{r_1^2}{r_2^2}\right)\sigma = \frac{\mathfrak{K}_1-\mathfrak{K}}{8\pi}(H_1^2 - H_{01}^2) = \frac{\mathfrak{K}_1-\mathfrak{K}}{8\pi}(H_1)^2,$$

wo $\mathfrak{K}_1$ die Dimagnetisirungsconstante der Flüssigkeit und $\mathfrak{K}$ die des Gases über der Flüssigkeit bedeutet.

Comprimirt man das Gas über der Manometerflüssigkeit, so nimmt die Dichtigkeit des Gases und damit die Depression oder die Dimagnetisirungsconstante des Gases zu, proportional dem in Atmosphären gemessenen partiaren Druck p des Gases. Setzt man:

$$(4)\qquad \frac{\mathfrak{K}_0}{8\pi} = C^0 + Cp_0, \qquad \frac{\mathfrak{K}}{8\pi} = C^0 + C.p,$$

wo C^0 eine Constante ist, die von der Natur des sogenannten luftleeren Raumes und C eine Constante, die von der Natur des Gases abhängt, so ist nach Gl. (3) und (4):

$$(5)\qquad h\left(1+\frac{r_1^2}{r_2^2}\right)\sigma = \left(\frac{\mathfrak{K}_1}{8\pi} - C^0 - Cp\right)(H_1)^2,$$

$$(6)\qquad h_0\left(1+\frac{r_1^2}{r_2^2}\right)\sigma = \left(\frac{\mathfrak{K}_1}{8\pi} - C^0 - Cp_0\right)(H_1)^2,$$

woraus durch Subtraction folgt:

$$(7)\qquad -(h-h_0) = C.(p-p_0)(H_1)^2,$$

$$(8)\qquad C = -\frac{h-h_0}{p-p_0}\left(1+\frac{r_1^2}{r_2^2}\right)\frac{\sigma}{(H_1)^2}.$$

Diese Constante C gibt durch Multiplication mit 8π nach Gl. (4) die Dimagnetisirungsconstante des Gases für die Dichtigkeit von 1 Atmosphäre Druck in absolutem Maasse unabhängig von der Natur der Manometerflüssigkeit.

Vorausgesetzt wird dabei, dass sich die Flüssigkeit,

speciell deren magnetischen Eigenschaften, mit dem Druck nicht ändern.

Während man bei Flüssigkeiten nur die Unterschiede magnetischer Druckkräfte oder den Unterschied der Dimagnetisirungsconstanten einer Flüssigkeit und eines Gases messen kann, lässt sich für ein Gas die Dimagnetisirungsconstante selbst messen.

Dem sogenannten luftleeren Raume kommt, wie schon Faraday[1]) nachgewiesen hat, auch eine Dimagnetisirungsconstante zu. Misst man die magnetische Druckdifferenz einer Flüssigkeit und des luftleeren Raumes, d. h. eines Gases mit dem Druck $p_0 = 0$, so folgt aus Gl. (6):

$$\mathfrak{k}_0 = \frac{\mathfrak{K}_1}{8\pi} - C^0 = h_0 \left(1 + \frac{r_1^2}{r_2^2}\right) \frac{\sigma}{(H_1)^2}. \tag{9}$$

Diese Constante $\mathfrak{k}_0$ ist von der Natur der Flüssigkeit im Manometer abhängig.

§ 85. **Historische Uebersicht früherer Untersuchungen über die Aenderung des magnetischen Druckes mit der Dichtigkeit der Gase.**

Faraday[2]) zeigte zuerst, dass mit Sauerstoff von 1, $^1/_2$ oder $^1/_3$ Atmosphäre Druck gefüllte Glasröhren um so stärker nach der kürzesten magnetischen Kraftlinie eines ungleichartigen Magnetfeldes hingezogen wurden, je dichter der Sauerstoff war.

Dies Resultat wurde 1851 von Plücker[3]) durch Wägungen eines Glasballons bestätigt, der mit Sauerstoff unter verschiedenem Druck, bis zu 2 Atmosphären, gefüllt war.

Gleichzeitig untersuchte Edmond Becquerel[4]) ein Wachsstäbchen, welches an einem Torsionsdraht in einem ungleichartigen Magnetfeld im Inneren verschiedener Gase und Flüssigkeiten aufgehängt war. Er fand den specifischen Magnetismus des Sauerstoffes für Druckkräfte zwischen 1 und 3 Atmosphären proportional der Dichtigkeit des Gases und

1) Faraday, Exper. res. **3.** p. 465. 488 u. 502. 1846—1853.

2) Faraday, Exper. res. **3.** § 2779. 1850.

3) Plücker, Pogg. Ann. **83.** p. 95. 1851.

4) E. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (3) **32.** p. 94. 101 u. 111. 1851.

bei gleichem Druck fünfmal grösser als den specifischen Magnetismus der Luft.

Dasselbe Resultat gaben 1855 Wägungen eines Glasballons[1]), der, mit Luft, Stickoxyd oder Sauerstoff gefüllt, von den halbkugelförmig ausgehöhlten Ankern eines Electromagnets angezogen wurde.

E. Becquerel vergleicht dabei den specifischen Magnetismus der verschiedenen Gase mit dem des diamagnetischen Wassers, welchen er $= -1$ setzt. Nach der Darstellungsweise des vorigen Paragraphen wird die magnetische Druckkraft eines Gases von Atmosphärendruck mit der Differenz der magnetischen Druckkräfte von Wasser und gewöhnlicher atmosphärischer Luft verglichen. Diese letztere wurde früher, § 70, von mir[2]):

$$= -4{,}278 \,.\, 10^{-10} \,.\, H_1^{\,2}$$

gefunden, bezogen auf Quadratcentimeter und das Gewicht von 1 Gramm als Einheiten.

Man erhält also die von mir mit C bezeichnete magnetische Constante der Gase in denselben Einheiten, wenn man die von Becquerel gefundenen Zahlen mit dem Factor $-4{,}278 \,.\, 10^{-10}$ multiplicirt.

Uebrigens hat auch Faraday[3]) 1853 in dem ungleichartigen Magnetfeld eines sehr kräftigen Stahlmagnets für eine grosse Reihe Substanzen die Differenz der magnetischen Druckkräfte an der Grenze mit Luft und mit Wasser durch Torsionskräfte gemessen, in ähnlicher Weise wie E. Becquerel. Die von Faraday gegebenen relativen Zahlen lassen sich leicht in den von Becquerel benutzten Einheiten ausdrücken und wie diese auf absolutes Maass reduciren.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht dieser Messungen.

---

1) E. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (3) **44.** p. 223. 1855.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 383 u. 387. 1885.
3) Faraday, Exper. res. **3.** p. 502. 1853.

Tabelle A.

Specifischer Magnetismus der Gase
für gleiches Volumen.

	E. Becquerel 1851		Faraday 1853		E. Becquerel 1855	
		$C.10^{10}$		$C.10^{10}$		$C.10^{10}$
Wasser	−1	—	−1	—	−1	—
Sauerstoff	0,180	0,770	0,175	0,748	0,1823	0,7798
Stickoxyd	—	—	—	—	0,0498	0,2130
Atmosphär. Luft	0,0378	0,164	0,034	0,145	0,0383	0,1639
Elayl	—	—	0,006	0,026	—	—
Kohlensäure	0	0	0	0	—	—
Stickstoff	0	0	0,003	0,013	—	—
Wasserstoff	0	0	0 ?	0	—	—

Dass bei einigen Gasen die magnetischen Eigenschaften mit steigender Temperatur abnehmen, wies Faraday[1]) schon 1847 auf sehr sinnreiche Weise nach, indem er in einem ungleichförmigen Magnetfelde das durch eine rothglühende Platinspirale erwärmte Gas aufsteigen liess. Das erwärmte Gas wurde von kaltem Gas derselben Art von der kürzesten electrischen Kraftlinie fortgedrängt. Kaltes Gas war magnetischer, als warmes Gas bei Sauerstoff, Luft und Leuchtgas. Bei reiner Kohlensäure, Stickstoff und Wasserstoff war keine Wirkung der Art wahrzunehmen. Die Dimagnetisirungsconstante dieser Gase nahm beim Erwärmen nicht merklich ab.

Später hat E. Becquerel[2]) durch Wägung eines Glasballons mit verdünntem Sauerstoff in einem ungleichartigen Magnetfelde bei 14 und 60° eine kleine Abnahme des specifischen Magnetismus des Sauerstoffes beim Erwärmen gefunden und aus diesen Versuchen geschlossen, dass die magnetische Kraft des Sauerstoffes bei gleicher Dichtigkeit unabhängig von der Temperatur ist.

§ 86. Um magnetische Manometer mit der Wasserluftpumpe evacuiren und mit verschiedenen Gasen füllen zu können, benutzte ich eine U-förmige Glasröhre (Fig. 1), deren beide verticale Schenkel *AB* und *CD* nicht

1) Faraday, Exper. res. **3.** p. 485. 1847 u. p. 223. § 2855. 1850.

2) E. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (3) **44.** p. 222. 1855.

blos unten, sondern auch oben durch ein 200 mm langes horizontales Glasrohr *BC* verbunden waren. Das U-förmige Glasrohr wurde durch die Oeffnung *B* mit Alkohol gefüllt, sodass die Flüssigkeitskuppe in der Mitte des engeren Schenkels *CD* stand. In den oberen Theil des weiteren Schenkels *AB* wurde eine Barometerprobe eingekittet und das Seitenrohr *E* durch ein dünnes Bleirohr, einen Glashahn H_1 und ein Chlorcalciumrohr mit einem Gasometer verbunden. Ein Seitenrohr mit Hahn H_2 führte zu einer Wasserluftpumpe.

Zwei in einander geschliffene Messingröhren, die an das Bleirohr angelöthet und in das Seitenrohr *E* eingekittet waren, gestatteten das magnetische Manometer, wie ich die U-förmige Glasröhre mit Flüssigkeit von jetzt an nennen werde, schnell gegen einen anderen ähnlichen Apparat auszuwechseln.

Die Glasröhre wurde in einer Korkklemme auf einem Holzgestell mit drei Stellschrauben in der früher § 70 beschriebenen Weise[1]) so aufgestellt, dass sich die Flüssigkeitskuppe in dem verticalen Steigrohr *CD* in der Mitte des 3,5 mm breiten Magnetfeldes zwischen den cylinderförmigen Polen des Berliner Electromagnets befand.

Bei Beginn der Versuche wurde der Hahn H_3 des Gasometers geschlossen, die Hähne H_1 und H_2 geöffnet, evacuirt, H_2 geschlossen, durch Oeffnen von H_3 Gas zugelassen und durch Wiederholen dieser Operationen sämmtliche Röhren mit reinem Gase gefüllt. Während der Beobachtung der magnetischen Depression im magnetischen Manometer blieb der Hahn H_1 geschlossen.

Die folgende Tab. 105 gibt eine Uebersicht der Resultate. Unter $-h$ steht die Depression der Flüssigkeitskuppe im verticalen Steigrohr des magnetischen Manometers in Scalentheilen des Kathetometermikroskopes, wenn der Electromagnet von einer acht-, drei- oder eingliedrigen Bunsen'schen Säule erregt wurde; über jeder Spalte die magnetische Feldstärke H_1 (eigentlich (H_1), da an den Zahlen schon die Correction wegen des magnetischen Rückstandes angebracht ist).

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 369 u. Taf. VII. Fig. 7. 1885.

Den Druck p berechnete ich nach dem Evacuiren aus dem Stande der Barometerprobe; nach dem Zulassen der Gase aus dem Barometerstande und dem Wasserdrucke des Gasometers. Die Wasserluftpumpe evacuirte nur bis zu einem Drucke von etwa 5 cm Quecksilber. In der Tabelle ist derselbe als 0 aufgeführt, und die darunter stehende Zahl gibt die Druckzunahme nach Zulassen des Gases in Atmosphären, wenn 1 Atmosphäre einer Quecksilbersäule von 76 cm entspricht.

Die vier letzten Spalten enthalten den mit Gl. (8) berechneten Werth der Constante C für die drei verschiedenen Feldstärken und den Mittelwerth dieser Constanten.

Am Fusse der Tabelle steht das arithmetische Mittel der magnetischen Depressionen, welche bei den verschiedenen Gasen nach dem Evacuiren erhalten wurden, und der nach Gl. (9) berechnete Werth der Constante $\mathfrak{k}_0$ für die Grenze des sogenannten luftleeren Raumes mit Alkohol.

Da der weite Schenkel des magnetischen Manometers 25 mm, der enge Schenkel nur 1—2 mm Durchmesser hatte, wurde in der Rechnung der von r_1^2/r_2^2 abhängige Factor vernachlässigt.

Tabelle 105.

Magnetisches Manometer mit Alkohol und verschiedenen Gasen. (Wasserluftpumpe.)
Polflächen von 24 mm Durchmesser und 3,5 mm Abstand.

$\sigma = 0{,}7913.$ 170 sc = 1 cm.

Gas über dem Alkohol	Druck p	$(\mathfrak{H}_1)^{\text{C.G.S.}}$ 16070	13050	6390	$(\mathfrak{H}_1)^{\text{C.G.S.}}$ 16070	13050	6390	$C.10^{10}$
		$-h$			$C.10^{10}$			
		8	3	7	8	3	1	Mittel
	Atm.	sc	sc	sc				
Sauerstoff	0	17,89	12,07	3,13				
„	0,951	20,39	13,85	3,87	0,474	0,512	0,893	0,626
Atmosphär. Luft	0	17,67	11,93	3,42				
„	0,920	18,50	12,63	3,62	0,163	0,208	0,248	0,206
Kohlensäure	0	17,82	11,97	3,10				
„	0,874	18,19	12,29	3,25	0,076	0,100	(0,196)	0,088
Wasserstoff	0	17,78	11,97	3,38				
„	0,920	18,01	12,08	3,45	0,045	0,033	(0,087)	0,039
		$-h_0$			$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$			$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$ Mittel
Mittel Luftleere Raum	0	17,79	11,98	3,26	−3,209	−3,277	−3,717	−3,401

Andere ähnliche Versuche ergeben für atmosphärische Luft: $C . 10^{10} = 0{,}1781$
bei Feldstärken zwischen 6900 und 13230 C.-G.-S.

§ 87. Magnetisches Manometer mit Schwefelsäure und Quecksilberluftpumpe.

Die im vorigen Paragraphen beschriebenen Versuche zeigen für den sogenannten luftleeren Raum eine grössere magnetische Druckkraft als für Alkohol in demselben Magnetfelde. Sie haben aber den Uebelstand, dass die Wasserluftpumpe nur ein unvollkommenes Vacuum herstellt, und der Alkoholdampf über dem flüssigen Alkohol im Manometer eine merkliche Dichtigkeit besitzt.

Ich habe daher ähnliche Versuche wiederholt mit einer Quecksilberluftpumpe und concentrirter Schwefelsäure als Manometerflüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine verschwindend kleine Dampfspannung besitzt. Die Verbindungen waren mit in Siegellack gekitteten oder angeschmolzenen Glasröhren hergestellt, bis auf einen Glashahn, der die Verbindung mit der Toepler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpe und einem Kautschukschlauch mit eingelegtem Glasstäbchen, der die Verbindung mit dem Quecksilbergasometer[1]) vermittelte. Die Gase waren trocken und so rein wie möglich. Der evacuirte Apparat wurde mit reinem Gas gefüllt und über Nacht mit demselben in Berührung gelassen. Dann wurde von neuem die Luft möglichst ausgepumpt, bis zu einem Druck von 0,000 026 mm Quecksilber, das Vacuum längere Zeit erhalten und das dünne Verbindungsrohr zwischen Luftpumpe und magnetischem Manometer abgeschmolzen.

Nachdem die Depression $-h_0$ der Flüssigkeitskuppe im magnetischen Manometer mit dem Kathetometermikroskop gemessen war, wurde das dünne Verbindungsrohr abgeschnitten, dadurch Luft von Atmosphärendruck in den Raum über der Schwefelsäure gebracht und die magnetische Depression $-h_1$ der Flüssigkeitskuppe von neuem bestimmt. Es fand sich h_1 stets grösser als h_0.

Die folgende Tabelle gibt einige solcher Beobachtungen

---

1) Bunsen, Gasometrische Methoden. 2. Aufl. p. 23. 1877.

und den mit Gl. (8) berechneten Werth der Constante C für atmosphärische Luft, der nahezu ebenso gross wie bei den Versuchen des vorigen Paragraphen gefunden wurde.

Tabelle 106.

Magnetisches Manometer
mit Schwefelsäure und verschiedenen Gasen.

Quecksilberluftpumpe.
Berliner Electromagnet.
Polflächen von 24 mm Durchmesser und 3,5 mm Abstand.

$$1 + \frac{r_1^2}{r_2^2} = 1{,}0145 \qquad \sigma = 1{,}8379.$$

Vacuum mit	$(H_1) = 12510^{C.G.S.}$ Vor Zulassen von Luft $-h_0$	Nach Zulassen von Luft $-h_1$	$C.10^{10}$
	mm	mm	
Sauerstoff . . .	0,399	0,413	0,167
Atm. Luft . . .	0,368	0,385	0,202
Kohlensäure . .	0,326	0,350	0,286
Wasserstoff . .	0,327	0,343	0,190
		Mittel	0,211
Mittel	$-h_0$		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
Luftleere Raum	0,355	—	−4,229

Die mit verschiedenen Gasen hergestellten luftleeren Räume zeigten zwar, mit derselben Schwefelsäure combinirt, verschiedene magnetische Depression in demselben Magnetfelde. Die Unterschiede sind aber so klein, die concentrirte Schwefelsäure so zähflüssig, dass die Gleichgewichtslage der Flüssigkeitskuppe oft erst nach mehreren Minuten eintritt. Ferner scheint die Oberfläche der Schwefelsäure auch mit der Zeit durch Spuren organischer Substanz vom Fett des Glashahnes verunreinigt und schwerer beweglich zu werden, sodass ich diese Versuche nicht für entscheidend halten und die Abweichungen auf zufällige Beobachtungsfehler schieben möchte.

Jedenfalls folgt aus diesen Versuchen, dass ein sogenannter luftleerer Raum, der so weit als irgend möglich mit der Quecksilberluftpumpe evacuirt worden ist, in demselben Magnetfelde eine grössere magnetische Druckkraft zeigt, als concentrirte Schwefelsäure.

§ 88. Vergleichung des magnetischen Druckes der Gase bei gewöhnlicher Dichtigkeit. Magnetisches Manometer mit verticalem Steigrohr.

Man kann auch ohne Luftpumpe den magnetischen Druck verschiedener Gase vergleichen, wenn man ein gewöhnliches magnetisches Manometer mit verticalem Steigrohr und offenen Schenkeln in eine verzweigte Gasleitung einschaltet, wie dies Fig. 2 angegeben ist. Die punktirten Linien bedeuten enge Kautschukschläuche von mehreren Metern Länge. Bei A tritt das Gas aus einem Gasometer oder direct aus einem Gasentwicklungsapparat in die bei B verzweigte Röhrenleitung und entweicht bei C durch eine mehrere Meter lange Glasröhre in den Schornstein oder die freie Luft. Durch Quetschen der Kautschukröhre bei Q_1 wird das Gas gezwungen, den Weg durch das Manometer zu nehmen, die Flüssigkeit aus dem Steigrohr zu verdrängen und durch den weiten Schenkel zu entweichen. Ist die Flüssigkeit einmal in das weite Rohr gedrängt, und dadurch der hydrostatische Druck derselben verkleinert worden, so dauert der Gasstrom fort, wenn man auch den ersten Zweig bei Q_1 wieder öffnet.

Sind die Röhren mit reinem Gas gefüllt, so wird der Gasstrom bei der Eintrittsstelle A abgeschlossen. Die Flüssigkeit tritt in das Steigrohr des Manometers zurück, über der Flüssigkeitskuppe im Magnetfelde ist das betreffende Gas unter Atmosphärendruck, und man kann direct die magnetische Depression $-h$ in der gewünschten Weise mit einem Kathetometermikroskop beobachten.

Die Gase wurden vor dem Eintritt in die verzweigte Röhrenleitung durch mehrere U-förmige Chlorcalciumröhren getrocknet. Der Sauerstoff war durch Erhitzen von chlorsaurem Kali erhalten; Kohlensäure und Wasserstoff durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Natronbicarbonat und käufliches Zink; das Stickoxydul durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak.

Das Stickoxydul wurde aus Kupferspähnen und verdünnter Salpetersäure entwickelt, durch eine Waschflasche mit Wasser in eine wässerige Eisenvitriollösung geleitet und von

dieser absorbirt. Aus dieser Eisenvitriollösung wurde dann das absorbirte Gas durch Kochen ausgetrieben. Ein T-Rohr mit zwei Glashähnen gestattete, das Gas vor das Fenster oder bei A in die verzweigte Röhrenleitung zu führen, aus welcher man vorher durch Kohlensäure alle atmosphärische Luft vertrieben hatte, um die Bildung von salpetriger Säure zu vermeiden.

Der Stickstoff wurde nach dem Verfahren von Gibbs[1]) durch Erwärmen von 1 Theil Natriumnitrit, 1 Theil Ammoniumnitrat und 1 Theil Kaliumbichromat mit 3 Theilen Wasser hergestellt, mit Eisenvitriollösung und Natronhydrat gewaschen und in einem gewöhnlichen Gasometer aufgefangen. Es empfiehlt sich, die Operation in einem geräumigen Kolben vorzunehmen und denselben bei zu starker Gasentwickelung durch Eintauchen in kaltes Wasser abzukühlen.

Die folgende Tabelle gibt die an einem Steinölmanometer beobachteten magnetischen Depressionen in der mit $-h$ überschriebenen Spalte in Millimetern.

Tabelle 107.

Magnetisches Manometer.

Verticales Steigrohr und verschiedene Gase bei Atmosphärendruck.

Berliner Electromagnet.

Polflächen von 24 mm Durchmesser und 3,5 mm Abstand.

Steinöl. $\sigma = 0{,}7988$. $(H_1) = 12510$ C.G.S.

Gas über dem Steinöl	$-h_1$	$C . 10^{10}$
	mm	mm
Sauerstoff	0,820	0,715
Atmosphärische Luft	0,708	0,143
Kohlensäure . . .	0,674	
Leuchtgas	0,684	$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
Wasserstoff	0,681	
$-h_0 =$ Mittel	0,680	$-3{,}471$

Die magnetischen Depressionen bei Kohlensäure, Leuchtgas, Wasserstoff sind nahezu gleich gross, und zwar verhalten sich diese Gase, wie schon aus § 87 ersehen werden konnte, und wie später § 95 noch näher nachgewiesen werden wird, nahezu wie der luftleere Raum. Man kann daher das Mittel der

1) Gibbs, Chem. Ber. **10.** (6) p. 1387. 1877.

mit diesen Gasen beobachteten magnetischen Depressionen mit grosser Annäherung $= -h_0$ setzen und damit die Constante C für Sauerstoff oder atmosphärische Luft nach Gl. (8) oder die Constante $\mathfrak{k}_0$ der Grenzfläche von Manometerflüssigkeit und luftleeren Raum nach Gl. (9) berechnen. Die so erhaltenen Werthe sind in der letzten Spalte aufgeführt.

Tab. 108 enthält die Resultate einer ähnlichen Versuchsreihe, bei der Alkohol oder Steinöl als Manometerflüssigkeit benutzt wurden, für verschiedene Feldstärken H_1, welche über den einzelnen Spalten angegeben sind. Die mit $-h$ überschriebenen Spalten enthalten die magnetische Depression in Scalentheilen des Kathetometermikroskopes. Die Zahlen 8, 3 und 1 am Kopfe der Spalten bedeuten die Anzahl der Bunsen'schen Becher, welche hintereinander geschaltet bei der Erregung des Electromagnets benutzt wurden.

Tabelle 108.

Magnetisches Manometer.
Verticales Steigrohr und verschiedene Gase bei Atmosphärendruck.
Berliner Electromagnet.
Polflächen von 24 mm Durchmesser und 3,5 mm Abstand.
170 sc = 1 cm.

Gas über der Flüssigkeit im Manometer	H_1 C.G.S.			H_1 C.G.S.			Mittel
	16250	13650	6800	16250	13650	6800	
	$-h$			$C.10^{10}$			$C.10^{10}$
	8	3	1	8	3	1	
Alkohol. $\sigma = 0{,}7941$				$p = 0{,}992$ Atm.			
	sc	sc	sc				
Sauerstoff . . .	20,93	15,07	3,98	0,583	0,799	0,621	0,668
Stickoxyd . . .	18,83	13,64	3,62	0,209	0,184	0,254	0,216
Atmosphär. Luft	18,67	13,12	3,54	0,180	(0,053)	(0,079)	0,180
Kohlensäure . .	17,34	12,72	3,32				
Stickoxydul . .	17,60	12,82	3,40				
Wasserstoff . .	18,04	13,20	3,38	$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$			$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
$-h_0$ = Mittel	17,66	12,91	3,37	−3,125	−3,238	−3,405	−3,256
Steinöl. $\sigma = 0{,}8149$				$p = 0{,}995$ Atm.			
	$-h$			$C.10^{10}$			$C.10^{10}$
	sc	sc	sc				
Sauerstoff . . .	20,65	15,05	3,82	(0,378)	0,543	0,761	0,652
Stickoxyd . . .	19,96	14,11	3,45	0,252	0,300	0,375	0,309
Atmosphär. Luft	19,09	13,86	3,05	0,093	0,235	?	0,164
Stickoxydul . .	18,55	12,87	3,15				
Wasserstoff . .	18,61	13,03	3,03	$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$			$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
$-h_0$ = Mittel	18,58	12,95	3,09	−3,374	−3,333	−3,204	−3,304

Eine Verwechselung der in denselben Spalten aufgeführten Werthe von C und $\mathfrak{k}_0$ ist nicht möglich, da die letzteren alle ein negatives Vorzeichen haben.

Die eingeklammerten Werthe der Constante C sind als zu klein bei der Berechnung der Mittelwerthe nicht benutzt worden, indem für diese Beobachtungen eine Störung der immerhin sehr kleinen magnetischen Steighöhen anzunehmen ist.

Der Sauerstoff wurde bei diesen Versuchen direct aus dem Entwickelungsapparat in das magnetische Manometer geleitet, war also nicht durch fremde Gase verunreinigt. Es wäre hiernach Sauerstoff etwa viermal, Stickoxyd etwas mehr als $^3/_2$ mal magnetischer als atmosphärische Luft.

§ 89. Die Empfindlichkeit der Methode lässt sich noch erheblich vermehren, wenn man das magnetische Manometer mit geneigtem Steigrohr in die verzweigte Gasleitung einschaltet, den horizontalen, 200 mm langen Theil des U-förmigen Glasrohres um den kleinen Winkel φ gegen den Horizont neigt und die Flüssigkeitskuppe in diesem Theile statt in dem verticalen Schenkel beobachtet (Fig. 3).

Man hat nur das U-Rohr zwischen den parallelen Flächen der Korkklemme um den Winkel φ zu drehen und die Menge der Manometerflüssigkeit so abzugleichen, dass die Flüssigkeitskuppe am äussersten Ende der Glasröhre liegt und bequem in die Mitte des Magnetfeldes geschoben werden kann. Diese Einstellung bietet keine Schwierigkeiten, wenn das Holzgestell mit Korkklemme auf einem Gestelle mit drei Stellschrauben und verstellbarer horizontaler Tischplatte aus Spiegelglas, wie das Kathetometermikroskop, aufgestellt wird in der früher, § 53[1]), beschriebenen Weise.

Unter der Flüssigkeitskuppe wurde ein rechtwinkliges Prisma so angebracht, dass die eine Kathetenfläche horizontal steht und in der anderen Kathetenfläche mit einem Kathetometermikroskop und verticaler Theilung im Ocularmikrometer die Verschiebung h der Flüssigkeitskuppe beim

1) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 719 u. Taf. VIII. Fig. 25. 1883.

Erregen des Electromagnets gemessen werden kann. Als Aenderung des hydrostatischen Druckes ist statt $h\sigma$ dann: $h \operatorname{tg} \varphi . \sigma$ in der Gl. (8) oder (9) bei der Bestimmung von C oder $\mathfrak{k}_0$ in Rechnung zu bringen.

Das rechtwinklige Prisma war auf einem besonderen eisenfreien Stativ zwischen den Schenkeln des Electromagnets so angebracht, dass es beim Erregen des Electromagnets nicht verschoben wurde.

Der Winkel φ liess sich mit dem Reflexionsgoniometer bis auf Minuten genau messen, indem ein an der horizontalen Goniometeraxe befestigter Planspiegel so lange gedreht wurde, bis er parallel einem anderen an der geneigten Glasröhre mit Wachs befestigten Planspiegel stand. Das letztere lässt sich leicht beurtheilen, wenn man durch ein Papierblatt mit kleiner dreieckiger Oeffnung nahezu senkrecht auf beide Spiegel blickt und die Spiegelbilder der Oeffnungsränder zusammenfallen lässt. Die Beobachtung der Spiegelbilder wird noch bequemer, wenn die spiegelnde Fläche senkrecht zum geneigten Steigrohr angebracht ist, und man ihre Neigung φ gegen die Verticalebene in der eben angegebenen Weise misst. Man klebt die eine Kathetenfläche eines kleinen rechtwinkligen Glasprismas an die geneigte Glasröhre, dessen andere Kathetenfläche versilbert und polirt ist.

Tab. 109 und 110 enthalten die Beobachtungsresultate in derselben Weise angeordnet, wie es im vorigen Paragraphen für Tab. 108 beschrieben wurde. Die unter $-h$ aufgeführten magnetischen Depressionen sind das Mittel aus vier bis sechs Messungen bei rechts und links gelegenem Nordpol.

Die Gase wurden in der § 88 beschriebenen Weise dargestellt, Stickoxyd und Stickoxydul in einem Glasgasometer aufgefangen. Da das Stickoxyd beim Auskochen der Eisenvitriollösung aber zuweilen eine Zersetzung erleidet, wurde ein Theil des im Gasometer enthaltenen Gases in einem Absorptionsrohr über Quecksilber untersucht und sein Gehalt an Stickoxyd durch Absorption mit Eisenvitriollösung bestimmt. Die Zahlen hinter Stickoxyd in der ersten Spalte von Tab. 110 geben die Resultate dieser Analyse in Procenten. Dieselben sind mit 100 zu dividiren und mit dem

beboachteten Barometerstande zu multipliciren, um die Zunahme des partiaren Druckes $p - p_0$ der Gl. (8) zu erhalten.

Tabelle 109.

Magnetisches Manometer.

Geneigtes Steigrohr und verschiedene Gase bei Atmosphärendruck.
Berliner Electromagnet.
Polflächen von 24 mm Durchmesser und 3,5 mm Abstand.
170 sc = 1 cm.

Gas über der Flüssigkeit im Manometer	$(H_1)^{\text{C.G.S.}}$		$(H_1)^{\text{C.G.S.}}$		Mittel $C.10^{10}$
	13050	6390	13050	6390	
	$-h$		$C.10^{10}$		
	3	1	3	1	
Wasser $\sigma = 0{,}9989$ $\varphi = 15^0\ 50'$.					
	sc	sc			
Sauerstoff	47,50	11,23	0,745	0,705	0,725
Atmosphärische Luft	41,32	9,81	0,140	0,127	0,133
			$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
Stickstoff	39,89	9,50	−3,906	−3,878	−3,892
Alkohol $\sigma = 0{,}7913$ $\varphi = 11^0\ 26'$.					
Sauerstoff	72,22	—	0,623	—	0,623
Atmosphärische Luft	62,93	—	0,128	—	0,128
			$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
Wasserstoff . . .	60,52	—	−3,348	—	−3,348
	$(H_1)^{\text{C.G.S.}}$		$(H_1)^{\text{C.G.S.}}$		Mittel $C.10^{10}$
	13300	6700	13300	6700	
	$-h$		$C.10^{10}$		
Alkohol $\sigma = 0{,}7913$ $\varphi = 13^0\ 25'$.					
	sc	sc			
Sauerstoff	60,18	17,62	0,478	0,505	0,491
Atmosphärische Luft	55,04	16,30	0,155	0,178	0,166
Stickstoff	52,12	14,46			
Kohlensäure . . .	52,78	15,76			
Wasserstoff . . .	52,81	15,53	$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
$-h_0$ = Mittel	52,57	15,58	−3,301	−3,854	−3,577
	$(H_1)^{\text{C.G.S.}}$		$(H_1)^{\text{C.G.S.}}$		Mittel $C.10^{10}$
	13370	6810	13370	6810	
	$-h$		$C.10^{10}$		
Steinöl $\sigma = 0{,}8016$ $\varphi = 12^0\ 26'$.					
	sc	sc			
Sauerstoff	74,78	22,51	0,588	0,643	0,615
Atmosphärische Luft	66,57	20,14	0,110	0,112	0,111
Kohlensäure . . .	64,71	19,64			
Wasserstoff . . .	64,64	—	$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
$-h_0$ = Mittel	64,67	19,64	−3,761	−4,403	−4,082

Tabelle 110.

Magnetisches Manometer.
Geneigtes Steigrohr und verschiedene Gase bei Atmosphärendruck.
Berliner Electromagnet.
Polflächen von 24 mm Durchmesser und 3,5 mm Abstand.
170sc = 1 cm.

Gas über der Flüssigkeit im Manometer	$(H_1)^{C.G.S.}$ 16250	13650	6800	$(H_1)^{C.G.S.}$ 16250	13650	6800	Mittel
	$-h$			$C.10^{10}$			$C.10^{10}$
	8	3	1	8	3	1	
Alkohol.	$\sigma = 0{,}7913$		$\varphi = 12^0\ 37'$		$p = 0{,}992$ Atm.		
	sc	sc	sc				
Stickoxyd (93,17%)	90,96	66,20	17,28	0,257	0,327	0,324	0,303
Atmosphär. Luft .	88,65	62,63	15,48	0,148	0,103	?	0,125
Stickoxydul . . .	85,69	61,64	16,19				
Kohlensäure . .	84,21	59,91	15,81				
Wasserstoff . . .	84,92	60,85	15,84		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
$-h_0$ = Mittel	84,94	60,80	15,95	−3,350	−3,401	−3,595	−3,449
Steinöl.	$\sigma = 0{,}8149$		$\varphi = 12^0\ 36'$.				
Stickoxyd (64,65%)	80,34	57,03	13,48	0,178	0,286	0,268	0,238
Atmosphär. Luft .	80,73	56,80	13,50	0,131	0,160	0,178	0,156
					$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
Wasserstoff . . .	77,57	54,08	12,75	−3,149	−3,111	−2,954	−3,071

	$(H_1)^{C.G.S.}$ 15680	12900	6800	$(H_1)^{C.G.S.}$ 15680	12900	6800	Mittel
	$-h$			$C.10^{10}$			$C.10^{10}$
Steinöl.	$\sigma = 0{,}8149$		$\varphi = 13^0\ 14'$		$p = 0{,}991$ Atm.		
	sc	sc	sc				
Stickoxyd (93,17%)	73,65	50,37	13,63	0,229	0,254	0,374	0,277
Atmosphär. Luft .	72,14	49,32	13,23	0,156	0,178	0,244	0,193
Stickoxydul . . .	68,80	46,59	11,19				
Kohlensäure . .	69,10	46,97	12,81				
Wasserstoff . . .	68,96	47,30	12,88		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$		$\mathfrak{k}_0 . 10^{10}$
$-h_0$ = Mittel	68,95	46,85	12,29	−3,166	−3,174	−2,997	−3,112

§ 90. **Eine Vergleichung der Resultate aller Beobachtungen mit verticalem und geneigtem Steigrohr**, die in der folgenden Tab. 111 zusammengestellt sind, zeigt im wesentlichen eine befriedigende Uebereinstimmung. Unter den horizontalen Strichen finden sich die arithmetischen Mittel der Beobachtungen mit demselben Gas und derselben Manometerflüssigkeit; am unteren Ende die Gesammtmittel dieser arithmetischen Mittel.

Ausgelassen habe ich bei dieser Rechnung nur die Zahl 0,491 für Sauerstoff bei einem Alkoholmanometer mit geneigtem Steigrohr, da der bei diesen Versuchen benutzte Sauerstoff wochenlang in einem Zinkblechgasometer gestanden hatte und also wohl nicht mehr ganz rein war.

Die Versuche mit dem luftleeren Raume sind durch einen * ausgezeichnet.

Tabelle 111.

Magnetische Druckkraft der Gase bei Atmosphärendruck. Uebersicht der Versuchsresultate.

Flüssigkeit im magnetischen Manometer.	$C \cdot 10^{10}$ Sauerstoff	$C \cdot 10^{10}$ Stickoxyd	$C \cdot 10^{10}$ Atm. Luft	$\mathfrak{k}_0 \cdot 10^{10}$ Vacuum
		Verticales Steigrohr.		
Schwefelsäure	—	—	0,211*	−4,229*
Alkohol	0,626*	—	0,206*	−3,401*
„	0,668	0,216	0,180	−3,256
„	0,647	—	0,193	−3,328
Steinöl	0,715	—	0,143	−3,471
„	0,652	0,309	0,164	−3,304
„	0,683	—	0,153	−3,387
		Geneigtes Steigrohr.		
Wasser	0,725	—	0,133	−3,892
Alkohol	0,623	—	0,128	−3,348
„	(0,491)	—	0,166	−3,577
„	—	0,303	0,125	−3,449
„	—	—	0,140	−3,458
Steinöl	0,615	—	0,111	−4,082
„	—	0,277	0,193	−3,112
„	—	0,238	0,156	−3,071
„	—	0,257	0,153	−3,422
Gesammtmittel	0,659	0,271	0,164	—

	Spec. Gewicht	$\mathfrak{k}_0 \cdot 10^{10}$
Schwefelsäure .	1,8379	−4,229*
Wasser . . .	0,9989	−3,892
Steinöl . . .	0,8149	−3,405
Alkohol . . .	0,7913	−3,393

Auffallender Weise ist die magnetische Constante des reinen Sauerstoffes nur viermal grösser, als die der atmosphärischen Luft, während man bei der geringen magnetischen Constante des Stickstoffes einen fünfmal grösseren Werth hätte erwarten sollen.

Da reiner Sauerstoff sehr viel schneller als der mit Stickstoff gemengte Sauerstoff der atmosphärischen Luft von der Manometerflüssigkeit absorbirt wird, so wird die Dimagnetisirungsconstante der Manometerflüssigkeit im ersten Falle auch schneller modificirt, als in letzterem, und die magnetische Depression wegen des absorbirten Sauerstoffes zu klein gefunden (vgl. unten § 93 und 94).

Der Unterschied der magnetischen Druckkräfte einer Flüssigkeit und des luftleeren Raumes (oder eines mit Stickoxydul, Kohlensäure, Stickstoff oder Wasserstoff gefüllten Raumes) wird durch die Constante $\mathfrak{k}_0$ gemessen. Die Werthe von $\mathfrak{k}_0$ nehmen mit dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit zu.

§ 91. Den magnetischen Druck der Gase bei grösserer Dichtigkeit bestimmte ich in magnetischen Manometern mit oben geschlossenen Schenkeln (Fig. 4) von ähnlicher Form, wie sie § 86 geschildert wurden. Das weitere Rohr wurde von etwas kleinerem Durchmesser wie früher gewählt, um es widerstandsfähiger gegen inneren Druck zu machen. In das obere offene Ende des Manometers wurde mit Siegellack ein Luftmanometer eingekittet, ein U-förmiges Rohr, dessen geschlossener Schenkel trockene atmosphärische Luft mit Quecksilber abgesperrt enthielt. Die Verminderung dieses Luftvolumens gab dann die Zunahme des Gasdruckes im magnetischen Manometer.

An ein Seitenrohr E am weiteren Manometerschenkel war ein weiteres Glasrohr angelöthet oder mit Siegellack eingekittet, welches mit Stücken von geschmolzenem chlorsauren Kali gefüllt, am anderen Ende zu einem dünnen Glasfaden ausgezogen und nach dem Erkalten der Kittstellen zugeschmolzen wurde. Nachdem an dem verticalen Steigrohr die magnetische Depression in einem Magnetfelde von bekannter Feldstärke gemessen war, wurde durch Erwärmen des chlorsauren Kalis Sauerstoff entwickelt und nach dem Erkalten wieder die magnetische Depression und der Gasdruck über der Flüssigkeit im Inneren des Manometers gemessen. Durch wiederholtes Erwärmen konnte der Gasdruck allmählich gesteigert und durch Abschneiden der Spitze des

Glasfadens bei G die ursprüngliche Dichtigkeit wieder hergestellt werden.

Um das magnetische Manometer mit Wasserstoff zu füllen, wurde an das Seitenrohr bei E ein Wasserzersetzungsapparat (Fig. 5) angekittet, dessen verticales Glasrohr Zinkamalgam und darüber verdünnte Schwefelsäure enthielt. Zwei eingeschmolzene Platindrähte leiteten einen electrischen Strom zum Zinkamalgam und von der verdünnten Schwefelsäure zur Kette zurück. Durch die Electrolyse bildete sich Zinksulfat und reines Wasserstoffgas, dessen partiärer Druck durch die Druckzunahme des Gasgemisches im magnetischen Manometer gegeben war.

Tab. 112 enthält eine Zusammenstellung der Beobachtungen und den mit Gl. (8) aus je zwei übereinander stehenden Horizontalreihen berechneten Werth der Constanten C für Sauerstoff und Wasserstoff.

Tabelle 112.

Aenderung des magnetischen Druckes der Gase bei zunehmender Dichtigkeit.
Magnetisches Manometer mit verticalem Steigrohr.
Berliner Electromagnet.
Polflächen von 24 mm Durchmesser und 3,5 mm Abstand.

153 sc = 1 cm $\qquad \frac{r_1^2}{r_2^2} = 0,0145.$

Schwefelsäure. $\sigma = 1,8379.$

Gas über der Flüssigkeit im magnet. Manometer	Druck p	$(H_1)^{C.G.S.}$ 13740	11430	6850	$(H_1)^{C.G.S.}$ 13740	11430	6850	Mittel $C.10^{10}$
		$-h$			$C.10^{10}$			
	Atm.	sc	sc	sc				
Luft + Sauerstoff . .	3,205	6,56	4,62	1,93	0,617	0,657	0,605	0,6263
dito + mehr Sauerstoff	6,511	9,72	6,95	2,70	0,654	0,753	(0,338)	0,7035
dito + mehr Sauerstoff	8,816	12,04	8,75	3,02	0,557	0,586	0,621	0,5880
Gas ausgelassen . . .	1	5,30	3,84	1,15	—	—	—	—

Steinöl. $\sigma = 0,7988.$

	Druck p	$(H_1)^{C.G.S.}$ 13150	11000	6610	$(H_1)^{C.G.S.}$ 13150	11000	6610	Mittel $C.10^{10}$
		$-h$			$C.10^{10}$			
	Atm.	sc	sc	sc				
Luft + Sauerstoff . .	1	12,98	9,36	—	—	—	—	—
dito + mehr Sauerstoff	5,330	22,09	16,00	—	0,646	0,675	—	0,6605

Gas über der Flüssigkeit im magnet. Manometer	Druck p	$(H_1)^{C.G.S.}$ 14200	11300	6220	$(H_1)^{C.G.S.}$ 14200	11300	6220	Mittel $C.10^{10}$
		$-h$			$C.10^{10}$			
	Atm.	sc	sc	sc				
Luft + Sauerstoff . .	3,477	19,87	14,33	5,16	0,569	0,674	0,701	0,648
Gas ausgelassen . . .	1	14,50	10,30	3,89	—	—	—	—

	Druck p	$(H_1)^{C.G.S.}$ 13450	11280	6770	$(H_1)^{C.G.S.}$ 13450	11280	6770	Mittel $C.10^{10}$
		$-h$			$C.10^{10}$			
	Atm.	sc	sc	sc				
Luft	1	11,26	—	—	—	—	—	—
Luft + Wasserstoff .	2,396	12,19	8,41	3,05	—	—	—	—
dito + mehr Wasserstoff	5,219	12,55	8,91	3,06	—	—	—	—
dito + mehr Wasserstoff	7,331	12,74	8,95	3,10	0,036	0,013	0,031	0,027
Gas ausgelassen . . .	1	11,95	8,75	2,93	—	—	—	—

Während bei Sauerstoff die magnetische Depression bedeutend mit der Dichtigkeit des Gases zunimmt, ist dies bei Wasserstoff nur in unbedeutendem Maasse der Fall.

Die Constante C für Sauerstoff stimmt nahezu mit den Messungen der Tab. 111 überein. Für Wasserstoff ist sie etwas kleiner, als die in Tab. 105, § 86, gefundene Zahl 0,039.

§ 92. Um den magnetischen Druck der Gase bei noch grösserer Dichtigkeit und einem Gasdruck bis zu 40 Atmosphären untersuchen zu können, benutzte ich magnetische Manometer mit geschlossenen Schenkeln (Fig. 6) aus Glasröhren von 3 bis 8 mm äusserem und 1,4 bis 6 mm innerem Durchmesser und comprimirte die Gase durch eine Druckpumpe mit Schwungrad, welche zur Darstellung flüssiger Kohlensäure gedient hatte.

Die Gase gelangten aus dem Gasometer durch ein langes Chlorcalciumrohr in den Pumpenstiefel, durch eine darüber gelegene Kammer mit Ventil V und eine mehrere Meter lange Leitung aus dünnem dickwandigen Bleirohr (6 mm Durchmesser bei 3 mm lichter Weite) zu einem Schraubenhahn S mit Lederpackung und kegelförmiger Spitze, wie er zum Verschluss der Flaschen für flüssige Kohlensäure verwandt wird. Hinter dem Schraubenhahn lag ein T-Stück aus Messing, von welchem eine Bleirohrleitung zum magnetischen Manometer und eine Zweigleitung zum Luftmanometer führte, mit welchem der Gasdruck gemessen wurde.

Die Bleileitungen waren durch Messingstücke mit Ueberfangschrauben und zwischengelegte Bleiplatten mit der Ventilkammer der Druckpumpe oder dünnen Messingröhren verbunden, in welche die Glasröhren der Manometer mit Siegellack eingekittet wurden. Alle übrigen Verbindungen waren gelöthet.

Die Seitenwand der Ventilkammer der Druckpumpe enthielt eine kleine Oeffnung, welche durch eine kleine Schraube S_1 mit kegelförmiger Spitze verschlossen war. Durch Drehen dieser Schraube konnte das comprimirte Gas aus der Röhrenleitung ausgelassen und der ursprüngliche Druck wieder hergestellt werden. Das Gas entwich dabei durch ein aufgelöthetes Seitenrohr in einen engen Kautschukschlauch (in der Zeichnung durch eine punktirte Linie angedeutet), sodass man es wieder in einem Gasometer auffangen und weiter benutzen konnte.

Als Luftmanometer diente eine horizontale dickwandige Capillarröhre von 1,5 bis 2 m Länge und kreisförmigem Querschnitt von 0,5 mm Durchmesser. Dieselbe war sorgfältig gereinigt und genau calibrirt durch Messung von Länge und Gewicht der Quecksilberfäden, welche die ganze Röhre oder kurze Strecken derselben ausfüllten.

Das eine Ende der Capillarröhre wurde mit Siegellack in das Verbindungsstück mit Ueberfangschraube eingekittet, ein Quecksilberfaden von 100 mm Länge in dasselbe eingeführt und das andere Ende mit dem Löthrohr zugeschmolzen, ohne dass die Flammengase mit dem Inneren der trockenen Capillarröhre in Berührung kamen. Hinter der Capillarröhre wurde eine Millimetertheilung befestigt und deren Lage durch feste, auf der Röhre angebrachte Marken controlirt. Das Verhältniss der vom Quecksilberfaden in der Capillarröhre abgesperrten Luftvolumina v_1 und v multiplicirt mit dem durch das Barometer bekannten Luftdruck p_1 in Atmosphären gibt dann den Druck p des Gases in der Röhrenleitung und über der Flüssigkeit im magnetischen Manometer. Durch Schliessen des Schraubenhahnes S konnte dieser Druck längere Zeit constant gehalten werden.

Bei hohem Druck werden die Kuppen des Quecksilber-

fadens im Luftmanometer durch längere Berührung mit atmosphärischer Luft und besonders mit Sauerstoff verändert. Die Oberfläche des Quecksilbers wird oxydirt. Es bilden sich sogenannte Schwänze bei der Verschiebung des Quecksilbers, der Faden theilt sich in mehrere Theile, und die Messung des Luftvolumens wird unsicher. Man muss dann das Capillarrohr nach einigen Messungen öffnen, reinigen und neues Quecksilber einfüllen. Dieser Uebelstand tritt bei weiten und gebogenen Capillarröhren besonders stark auf. Bei engen geraden Röhren von den angegebenen Dimensionen wird er beinahe ganz vermieden, da die gebildeten Oxydschichten von dem Quecksilber bei der Verschiebung des Fadens aufgelöst und dadurch unschädlich gemacht werden.

Das magnetische Manometer wurde, nachdem die Verbindung mit der Druckpumpe hergestellt war, in der gewöhnlichen Weise mit dem engen Schenkel zwischen die Pole des Berliner Electromagnets gebracht, die Lage der Flüssigkeitskuppe mit dem Kathetometermikroskop beobachtet und nach dem Erregen des Electromagnets die Senkung der Flüssigkeitskuppe und gleichzeitig durch die Ablenkung der Declinationsnadel die Feldstärke gemessen.

Um die Apparate und Röhrenleitungen mit reinem Gas zu füllen, wurde das Luftmanometer von dem Verbindungsstück V_2 (Fig. 6) abgeschraubt und durch einen Messinghahn H ersetzt, welcher durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit einer Wasserluftpumpe verbunden war. Der Kolben der Druckpumpe wurde möglichst tief gestellt, sodass das Gas aus dem Gasometer direct in den Pumpenstiefel gelangte. Nachdem durch abwechselndes Evacuiren und Zulassen von Gas die Druckpumpe und die Röhrenleitung bis zum Hahn H mit Gas gefüllt war, wurde der Schraubenhahn S geschlossen, durch Oeffnen des Hahnes H das Gas aus dem magnetischen Manometer und der Röhrenleitung entfernt, der Hahn H geschlossen, Druckpumpe und Röhrenleitung bis zum Schraubenhahn S durch einige Pumpenstösse mit comprimirtem Gas gefüllt und der Schraubenhahn S geöffnet, sodass sich die ganze Röhrenleitung und das magnetische Manometer mit reinem Gas von etwas höherem als Atmosphärendruck füllten.

Dann wurde der Schraubenhahn S geschlossen, der Hahn H wieder geöffnet und diese Operation zehnmal oder öfter wiederholt, bis man sicher war, alle Spuren fremder Gase aus Röhrenleitung und magnetischem Manometer entfernt zu haben. Schliesslich wurde der Hahn H wieder von dem Verbindungsstück V_2 abgeschraubt, statt seiner das Luftmanometer lose angeschraubt, der Schraubenhahn S geöffnet, durch einige langsame Pumpenstösse der Quecksilberfaden im Luftmanometer hin und her bewegt und, nachdem der letzte Rest atmosphärischer Luft entfernt war, die Ueberfangsschraube des Verbindungsstückes V_2 fest angezogen, sodass das Luftmanometer mit der Röhrenleitung und dem magnetischen Manometer luftdicht verbunden war.

Nach einigen Pumpenstössen wurde durch Oeffnen des Schraubenhahnes S_1 an der Ventilkammer der Druckpumpe Atmosphärendruck hergestellt, das Barometer und die Lage des Quecksilberfadens im Luftmanometer abgelesen und die magnetische Depression $-h_1$ der Flüssigkeitskuppe im magnetischen Manometer beim Erregen des Electromagnets gemessen.

Hierauf wurde die Oeffnung S_1 der Ventilkammer wieder geschlossen, das Gas comprimirt und für verschiedene Druckkräfte p die magnetische Depression $-h$ und die Feldstärke gemessen.

Leider wird die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt durch das Gas, welches von der Flüssigkeit im magnetischen Manometer absorbirt wird, und die magnetischen Eigenschaften dieser Flüssigkeit etwas modificirt. Beim Herstellen des ursprünglichen Gasdruckes scheidet sich das absorbirte Gas in kleinen Blasen wieder ab, die sich zu grösseren Blasen vereinigen, die Flüssigkeitssäule im magnetischen Manometer trennen und so die ganze Messung vereiteln können. Gewöhnlich gelingt es, durch passende Vermehrung des Druckes die trennende Luftblase zu entfernen und durch abwechselnde Vermehrung und Verminderung des Druckes die Versuchsreihe zu Ende zu führen.

Bei constanter magnetischer Kraft sinkt die Flüssigkeitskuppe im magnetischen Manometer, sobald bei zunehmendem

Druck der Durchmesser des weiteren Schenkels sich stärker vergrössert, als der des engeren. Es lässt sich diese Senkung in vielen Fällen vortheilhaft zur Messung des Druckes verwenden.

Die Flüssigkeitskuppe steigt, wenn das Volumen der Manometerflüssigkeit durch das absorbirte Gas vermehrt wird. Ausserdem kann durch diese Gasabsorption die Oberfläche der Flüssigkeit modificirt und dadurch Lage und Beweglichkeit der Flüssigkeitskuppe erheblich beeinflusst werden.

Diese Missstände machten sich besonders bei der Untersuchung der Kohlensäure bemerklich. Im Alkohol und noch mehr im Steinöl bildete die absorbirte Kohlensäure Schlieren in der Nähe der Flüssigkeitskuppe und der Glaswand, welche das Bild im Mikroskop störten.

Auch Elaylgas wurde von Steinöl, Stickoxydul von Alkohol und Terpentinöl in so grosser Menge absorbirt, dass das Flüssigkeitsvolumen fortwährend zunahm, und ausserdem durch Schlierenbildung die Genauigkeit der Beobachtung beeinträchtigt wurde.

Bei Wasser ist es besonders schwierig, die Glaswand benetzt und die Flüssigkeitskuppe beweglich zu erhalten. Druckpumpe und Röhrenleitungen müssen durch Durchsaugen von reiner trockener Luft von jeder Spur fremder Dämpfe befreit sein, wenn man übereinstimmende Messungen erhalten will.

In den meisten Fällen gelang es, nach einer Abnahme des Gasdruckes die magnetische Depression der Flüssigkeitskuppe zu beobachten, ehe merkliche Mengen des absorbirten Gases entwichen und die magnetischen Eigenschaften der Manometerflüssigkeit dadurch verändert waren. Das in der Flüssigkeit absorbirte Gas hat dann keinen Einfluss auf die Bestimmung der Constante C (Gl. (8). § 84), während sich bei den Versuchen an magnetischen Manometern mit offenen Schenkeln diese Fehlerquelle nicht vermeiden liess.

Die Gase Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxydul wurden in der früher, § 88, beschriebenen Weise dargestellt; Sauerstoff und Stickoxydul in einem Glasgasometer, Stickstoff in einem gewöhnlichen Gasometer aus Zinkblech aufgefangen. Kohlen-

säure und Wasserstoff wurden nach Bedarf in einer Glocke mit Messinghahn entwickelt, welche in verdünnte Schwefelsäure tauchte und einen Leinwandbeutel mit Natronbicarbonat oder Zinkspähnen enthielt.

Das Elaylgas wurde erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Alkohol und mit Natronlösung gewaschen; das Sumpfgas durch Erhitzen eines Gemenges von trockenem essigsauren Natron mit dem vierfachen Gewicht Natronkalk in einer schmiedeeisernen Flasche über Kohlenfeuer, in deren Hals ein eisernes Rohr luftdicht eingeschraubt war. Das Sumpfgas wurde mit concentrirter Schwefelsäure und Natronlösung gewaschen und wie das Elaylgas in einem Gasometer aus Zinkblech aufgefangen.

Das Verhältniss der Querschnitte beider Schenkel des magnetischen Manometers wurde aus der Länge berechnet, welche dieselbe Quecksilbermasse in beiden Schenkeln einnahm.

§ 93. Bei den Versuchen mit comprimirtem Sauerstoff traten leicht Explosionen der Druckpumpe auf, indem das Leder und Fett des Pumpenkolbens und Ventils sich in dem durch die Compression erwärmten Sauerstoffgas entzünden und dann die benachbarten Metalltheile in dem verdichteten Sauerstoff an der Verbrennung theilnehmen. Das Ventil versagt, der in den Röhrenleitungen aufgespeicherte Sauerstoff unterhält die Verbrennung, der Pumpenkolben wird zurückgestossen, der Kautschukschlauch zwischen Pumpe und Gasometer zerrissen und ebenfalls entzündet. Je höher der Druck, und je reiner der Sauerstoff ist, um so leichter tritt diese Entzündung ein, die auch schon früher von Frankland[1]) beobachtet worden ist.

Man vermeidet sie, indem man möglichst wenig Fett an Pumpenkolben und Ventil bringt, Pumpenstiefel und Ventilkammer mit Eis kühlt, und sobald der Druck 20 Atmosphären überschritten hat, nur noch langsam und in grösseren Zwischenräumen pumpt, sodass Kolben und Ventil sich nicht stark erwärmen.

1) Frankland, Lieb. Ann. **129**. p. 359. 1864.

Dadurch nehmen die Versuche längere Zeit in Anspruch, die Flüssigkeit im magnetischen Manometer absorbirt grössere Mengen Sauerstoffgas, und der magnetische Druck der sauerstoffreicheren Flüssigkeit wird grösser, die beobachtete magnetische Depression kleiner.

Diese Aenderung der magnetischen Depression wurde in folgender Weise berücksichtigt. Beim Beginn und am Ende jeder Versuchsreihe, oft auch noch in der Zwischenzeit wurde die magnetische Depression bei dem Druck 1 Atmosphäre beobachtet und angenommen, dass sich diese magnetische Depression continuirlich proportional der Zeit geändert habe. An den in der folgenden Tabelle unter $-h$ aufgeführten magnetischen Depressionen ist diese Correction, die selten 1 bis 2 Scalentheile überschritt, schon angebracht. Das Endresultat der Messungen ist dadurch kaum merklich beeinflusst.

Bei Alkohol, der acht Stunden mit Sauerstoff unter 40 Atmosphären Druck in Berührung gewesen war, habe ich freilich die magnetische Depression für 1 Atmosphäre von 10 auf 3 Scalentheile erniedrigt gefunden. Im allgemeinen nahmen aber die eigentlichen Messungen einer Versuchsreihe nur ein bis zwei Stunden Zeit in Anspruch.

Da der Sauerstoff in dem Glasgasometer über lufthaltigem Wasser längere Zeit aufbewahrt werden musste, änderte er mit der Zeit seine Zusammensetzung. Um diese Fehlerquelle berücksichtigen zu können, wurde beim Oeffnen des Hahnes S_1 am Ventilstück der Compressionspumpe ein Theil des entweichenden Gases über Quecksilber aufgefangen und im Eudiometer analysirt. Der so gefundene Procentgehalt P an reinem Sauerstoffgas ist über den einzelnen Versuchsreihen der Tab. 113 angegeben. Bei den geringen magnetischen Druckkräften der beigemengten Gase genügt es, die rechte Seite der Gl. (8), § 84, mit $100/P$ zu multipliciren, um die Constante C für reinen Sauerstoff zu erhalten.

Die erste, mit p überschriebene Spalte der folgenden Zusammenstellung gibt den Druck des Gases in Atmosphären, die zweite Spalte die beobachtete magnetische Depression in Scalentheilen des Kathetometermikroskopes (170 Sca-

lentheile = 1 cm); die dritte Spalte die Aenderung der magnetischen Depression für 1 Atmosphäre Druckzunahme; die vierte Spalte, die mit der Gleichung:

$$C = -\frac{h - h_1}{p - p_1} \frac{\sigma}{170} \left(1 + \frac{r_1^2}{r_2^2}\right) \frac{1}{H_1^2} \frac{100}{P} \tag{10}$$

berechnete magnetische Constante des Gases.

Bei einer einzelnen Beobachtung liess sich die magnetische Depression nur bis auf 0,1 Scalentheil genau beobachten. Die Hundertel Scalentheile sind durch Berechnung der Mittelwerthe und die Reduction auf gleiche magnetische Feldstärke erhalten. Bei den Versuchen Sauerstoff-Steinöl wurde die Feldstärke H_1 am Tage nach der Beobachtung der magnetischen Depressionen durch Inductionsströme von neuem genau bestimmt.

Die Zahlen in den eckigen Klammern über den magnetischen Feldstärken geben den Werth von $1 + (r_1^2/r_2^2)$ für den betreffenden Apparat.

Tabelle 113.

Magnetischer Druck der Gase.

170 sc = 1 cm.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C . 10^{10}$
Sauerstoff-Alkohol			
(σ = 0,7913.)			
[1,406]	P = 86,69.		
H_1 = 15790 C.G.S.			14,25° C.
Atm.	sc		
0,97	14,40	—	—
10,08	40,80	2,898	0,8776
19,05	66,71	2,894	0,8762
29,82	96,41	2,843	0,8608
		2,878	0,8715
H_1 = 14110			16,12°
0,97	10,01	—	—
10,92	31,04	2,113	0,8017
22,15	55,94	2,169	0,8226
30,67	73,92	2,151	0,8160
39,31	91,22	2,118	0,8035
		2,135	0,8110
H_1 = 7710			16,0°
Atm.	sc		
0,97	2,07	—	—
10,93	8,08	0,6022	0,7647
22,04	14,37	0,5869	0,7452
30,46	19,38	0,5838	0,7415
39,30	25,16	0,6034	0,7663
		0,5941	0,7544
Sauerstoff-Steinöl			
(σ = 0,8016.)			
[1,272]			16,0°
H_1 = 15700 C.G.S.		P = 98,30.	
Atm.	sc		
0,98	18,80	—	—
10,93	51,94	3,331	0,8245
19,77	82,20	3,374	0,8352
23,26	92,26	3,298	0,8164
26,05	101,32	3,293	0,8151
		3,324	0,8228

H_1 = 13550 C.G.S. 15,71° P = 97,88°

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C \cdot 10^{10}$
Atm.	sc		
0,98	10,85	—	—
11,40	34,99	2,317	0,7734
20,35	56,78	2,371	0,7914
23,96	65,71	2,388	0,7971
27,34	74,18	2,402	0,8019
30,93	92,20	2,382	0,7952
35,98	94,54	2,391	0,7980
39,07	101,32	2,375	0,7929
		2,375	0,7929

H_1 = 6720 16,1° P = 98,90.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C \cdot 10^{10}$
0,98	2,85	—	—
11,48	9,02	0,5876	0,7902
20,38	14,59	0,6052	0,8137
28,83	20,11	0,6195	0,8332
33,27	23,07	0,6262	0,8420
36,89	25,41	0,6284	0,8448
39,55	27,65	0,6430	0,8646
		0,6183	0,8314

Sauerstoff-Terpentinöl

(σ = 0,8632.)

[1,293] P = 86,69.

H_1 = 15870 C.G.S. 16,85° C.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C \cdot 10^{10}$
Atm.	sc		
0,97	13,58	—	—
10,77	42,04	2,904	0,8730
20,83	71,04	2,894	0,8698
28,27	92,75	2,900	0,8718
31,32	101,64	2,902	0,8724
		2,900	0,8718

H_1 = 13790

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C \cdot 10^{10}$
0,97	11,34	—	—
9,53	27,93	1,938	0,7720
19,49	48,54	2,008	0,7998
27,55	63,05	1,945	0,7750
35,40	80,00	1,994	0,7941
		1,971	0,7852

H_1 = 7430 C.G.S.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C \cdot 10^{10}$
Atm.	sc		
0,97	2,54	—	—
9,72	6,97	(0,5063)	(0,6944)
18,60	12,10	0,5424	0,7442
27,65	17,10	0,5458	0,7489
33,36	20,42	0,5521	0,7575
		0,5468	0,7500

Sauerstoff-Wasser

(σ = 0,9988.)

[1,014] P = 97,32.

H_1 = 15860 C.G.S. 17,05° C.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C \cdot 10^{10}$
Atm.	sc		
0,99	19,78	—	—
5,21	33,93	3,353	0,8349
10,47	51,18	3,312	0,8247
13,98	63,65	3,377	0,8408
20,01	83,66	3,358	0,8362
		3,350	0,8341

H_1 = 13900

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C \cdot 10^{10}$
0,99	14,00	—	—
4,95	23,55	2,407	0,7630
8,33	31,56	2,390	0,7572
10,42	36,81	2,418	0,7665
19,33	58,36	2,418	0,7665
		2,408	0,7633

H_1 = 7590

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C \cdot 10^{10}$
0,99	3,90	—	—
4,95	6,29	(0,6036)	(0,6415)
11,61	10,92	0,6610	0,7026
19,04	15,84	0,6622	0,7039
		0,6616	0,7032

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass in der That der magnetische Druck des Sauerstoffes zunimmt, proportional der Dichtigkeit des Gases und proportional dem Quadrat der magnetischen Feldstärke H_1, unabhängig von der Natur der Flüssigkeit im magnetischen Manometer. Die Resultate

der einzelnen Versuchsreihen sind in Tab. 114 übersichtlich geordnet. Dass bei Wasser für die kleinste Feldstärke ein kleinerer Werth der Constante C erhalten wurde, mag in der Schwierigkeit liegen, die Kuppe dieser Flüssigkeit längere Zeit rein und leicht beweglich zu erhalten.

Tabelle 114.

	σ	$\mathfrak{H}_1$ 16000	14000	7000	Mittel	Temp.
		Sauerstoff. $C.10^{10}$.				
Alkohol . .	0,7913	0,8715	0,8110	0,7544	0,8123	15,54°
Steinöl . .	0,8016	0,8228	0,7929	0,8314	0,8157	15,94
Terpentinöl .	0,8632	0,8718	0,7852	0,7500	0,8023	16,85
Wasser . .	0,9988	0,8341	0,7633	0,7032	0,7669	17,05
	Mittel	0,8500	0,7881	0,7598	0,7993	16,34

§ 94. Die Beobachtungen mit comprimirter atmosphärischer Luft sind in Tab. 115 in ähnlicher Weise geordnet, wie die mit Sauerstoff, und die Resultate der einzelnen Versuchsreihen in Tab. 116 zusammengestellt.

Tabelle 115.

Magnetischer Druck der Gase. 170 sc = 1 cm.

Atmosphär. Luft-Alkohol
(σ = 0,7913.)
[1,350] 17,0° C.
$\mathfrak{H}_1$ = 15800 C.G.S.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$
Atm.	sc		
0,98	14,12	—	—
4,91	16,78	0,6770	0,1704
9,65	20,01	0,6797	0,1711
19,86	27,44	0,7057	0,1776
28,76	34,51	0,7341	0,1848
32,20	36,55	0,7186	0,1809
37,55	40,80	0,7298	0,1837
		0,7074	0,1780

$\mathfrak{H}_1$ = 14010

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$
0,99	10,10	—	—
4,92	12,03	(0,4918)	(0,1575)
9,60	14,79	0,5450	0,1746
19,85	20,05	0,5274	0,1689
28,52	24,96	0,5399	0,1729
31,37	26,85	0,5526	0,1770
36,39	29,32	0,5429	0,1739
		0,5333	0,1708

$\mathfrak{H}_1$ = 7500 C.G.S.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$
Atm.	sc		
0,99	3,21	—	—
4,93	3,85	0,1625	0,1815
9,98	4,58	0,1524	0,1703
19,65	5,80	0,1388	0,1551
28,39	7,11	0,1423	0,1590
31,61	8,11	0,1601	0,1788
36,29	8,69	0,1552	0,1734
		0,1519	0,1696

Atmosphär. Luft-Steinöl
(σ = 0,8025.)
[1,293] 16,4° C.
$\mathfrak{H}_1$ = 15810 C.G.S.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$
Atm.	sc		
0,99	15,10	—	—
10,05	21,48	0,7031	0,1717
19,15	27,48	0,6817	0,1664
28,62	34,40	0,6984	0,1705
38,52	42,03	0,7178	0,1753
		0,7002	0,1710

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$	Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$
	H_1 = 14010 C.G.S.				H_1 = 6810 C.G.S.		
Atm.	sc			Atm.	sc		
0,99	11,03	—	—	1,00	2,13	—	—
9,84	15,75	0,5327	0,1658	9,82	3,06	0,1054	0,1494
19,06	20,51	0,5243	0,1631	20,00	4,09	0,1031	0,1461
28,87	25,81	0,5301	0,1649	29,74	5,15	0,1051	0,1488
38,24	30,34	0,5183	0,1613	38,25	6,03	0,1047	0,1483
		0,5263	0,1638			0,1046	0,1482

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$
	H_1 = 7530		
0,98	2,96	—	—
10,33	4,11	(0,1230)	(0,1324)
19,72	5,57	0,1393	0,1500
28,64	6,82	0,1396	0,1503
39,22	8,49	0,1445	0,1556
		0,1411	0,1515

Atmosphär. Luft-Terpentinöl
(σ = 0,8632.)
[1,293] 16,9° C.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$
	H_1 = 15560 C.G.S.		
Atm.	sc		
1,00	13,04	—	—
3,18	14,35	0,5995	0,1626
10,40	18,99	0,6330	0,1717
20,23	24,77	0,6099	0,1654
28,13	29,74	0,6155	0,1669
40,00	36,67	0,6059	0,1644
		0,6128	0,1662
	H_1 = 13270		
1,00	9,05	—	—
3,24	10,01	0,4290	0,1600
9,76	12,77	0,4247	0,1583
19,96	16,98	0,4182	0,1559
28,92	20,91	0,4249	0,1584
39,00	25,18	0,4244	0,1582
		0,4242	0,1582

Atmosphär. Luft-Wasser
(σ = 0,9990.)
[1,293] 16,0° C.

Druck p	Magn. Depress. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$
	H_1 = 15830 C.G.S.		
Atm.	sc		
1,00	11,57	—	—
9,89	16,04	0,5028	0,1614
19,87	21,37	0,5193	0,1574
30,80	27,44	0,5327	0,1524
		0,5183	0,1571
	H_1 = 13760		
1,00	8,32	—	—
9,68	12,15	0,4418	0,1772
20,53	16,91	0,4398	0,1765
30,65	20,79	0,4205	0,1688
		0,4340	0,1742
	H_1 = 7620		
1,00	2,79	—	—
10,20	3,81	0,1109	0,1450
19,50	4,77	0,1070	0,1400
29,70	5,94	0,1097	0,1435
		0,1092	0,1428

Tabelle 116.

	σ	H_1 16000	14000	7000	Mittel	Temp.
		Atmosphärische Luft. $C.10^{10}$.				
Alkohol . .	0,7913	0,1780	0,1708	0,1696	0,1728	17,4°
Steinöl . . .	0,8025	0,1710	0,1638	0,1515	0,1621	16,4
Terpentinöl .	0,8632	0,1662	0,1582	0,1482	0,1575	16,9
Wasser . .	0,9990	0,1571	0,1742	0,1428	0,1580	16,0
	Mittel	0,1681	0,1768	0,1530	0,1626	16,6

Auch hier wächst der magnetische Druck proportional der Dichtigkeit des Gases und dem Quadrate der magnetischen Feldstärke, unabhängig von der Natur der Flüssigkeit im magnetischen Manometer.

In der Volumeneinheit atmosphärischer Luft sind nach Bunsen[1]) 0,2096 Volumen Sauerstoff enthalten. Multiplicirt man mit dieser Zahl die magnetische Constante C des Sauerstoffes, so erhält man:

$$0{,}7993 \times 0{,}2096 = 0{,}1675,$$

d. h. fast genau die für atmosphärische Luft gefundene Constante.

Der Stickstoff würde hiernach eine verschwindend kleine magnetische Constante C haben.

In der That haben meine directen Versuche mit reinem Stickstoff (§ 95) gezeigt, dass bis zu einem Druck von 37 Atmosphären unter allen von mir untersuchten Gasen nur Wasserstoff noch weniger magnetisch ist, als dieses Gas.

Auffallend bleibt freilich, dass für geringe Dichtigkeit, sowohl bei Sauerstoff als bei atmosphärischer Luft, die Constante C zuweilen kleiner gefunden wird, als bei grösserer Dichtigkeit und einen ähnlichen Werth hat, wie bei den Methoden für gewöhnliche Gasdichte der § 87 — 90. (Vgl. die Zusammenstellung der Resultate in Tab. 120, § 98.) Ob dies einen besonderen Grund hat, wäre durch Versuche mit anderen Methoden an verdünnten Gasen zu entscheiden.

§ 95. Die magnetische Constante C der übrigen Gase Stickoxydul, Kohlensäure, Elayl, Sumpfgas und Wasserstoff ist erheblich kleiner, als die des Sauerstoffes, wie die folgende Uebersicht meiner Versuche zeigt.

Auf die Untersuchung des Stickoxydes und Ozons in comprimirtem Zustande habe ich vor der Hand verzichten müssen wegen der leichten Zersetzbarkeit dieser Substanzen.

---

1) Bunsen, Gasometrische Methoden. 2. Aufl. p. 240. 1877.

Tabelle 117.

Magnetischer Druck der Gase. 170 sc = 1 cm.

Druck p	Magn. Depr. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$
Stickoxydul-Alkohol			
(σ = 0,7913.)			
[1,406] 17,0° C.			
H_1 = 13600 C.G.S.			
Atm.	sc		
0,98	8,31	—	—
11,02	8,80	0,04881	0,01728
21,50	9,01	0,03411	0,01207
29,14	9,87	0,05540	0,01961
		0,04611	0,01632
Stickoxydul-Steinöl			
(σ = 0,8016.)			
[1,014] 17,2°.			
H_1 = 15490			
0,98	17,11	—	—
7,71	17,80	0,1025	0,02044
10,82	17,97	0,0874	0,01743
		0,0950	0,01893
Stickoxydul-Terpentinöl			
(σ = 0,8632.)			
[1,293] 15,6°.			
H_1 = 15680			
0,98	12,93	—	—
11,80	13,35	0,03882	0,01037
22,20	14,15	0,05750	0,01536
29,62	14,20	0,04434	0,01184
		0,04689	0,01252
Kohlensäure-Alkohol			
(σ = 0,7913.)			
[1,366] 16,7°.			
H_1 = 15550 C.G.S.			
Atm.	sc		
1,00	11,23	—	—
20,15	11,95	0,03691	0,00971
30,14	12,19	0,03295	0,00867
		0,03493	0,00919
H_1 = 13040			
1,00	7,31	—	—
20,84	8,02	0,03579	0,01339
30,57	8,51	0,04059	0,01519
		0,03819	0,01429
H_1 = 15590			
0,98	11,29	—	—
29,60	12,41	0,03913	0,01024
36,98	13,24	0,05417	0,01428
		0,04665	0,01226
Kohlensäure-Steinöl			
(σ = 0,8016.)			
[1,239] 17,1°.			
H_1 = 15360			
1,00	13,26	—	—
8,73	13,64	0,04919	0,01272
18,17	14,07	0,04719	0,01219
31,11	14,55	0,04285	0,01108
		0,04641	0,01200
H_1 = 12660			
1,00	8,94	—	—
32,28	10,03	0,03484	0,01325
Kohlensäure-Wasser			
(σ = 0,9971.)			
[1,336] 25,1°.			
H_1 = 15710			
1,00	11,17	—	—
29,24	13,02	0,06553	0,02126
H_1 = 15800			
1,00	6,10	—	—
39,87	8,05	0,05017	0,01610
Elayl-Alkohol			
(σ = 0,7913.)			
[1,366] 13,1°.			
H_1 = 15390 C.G.S.			
Atm.	sc		
0,99	11,07	—	—
20,39	12,00	0,04793	0,01282
35,88	13,45	0,06792	0,01824
		0,05792	0,01553
H_1 = 13120			
0,99	7,81	—	—
35,67	9,09	0,03691	0,01363
Elayl-Steinöl			
(σ = 0,8016.)			
[1,293] 16,0°.			
H_1 = 15700			
0,98	14,33	—	—
20,04	14,68	(0,01837)	(0,00454)
36,13	15,92	0,04524	0,01118
H_1 = 13420			
0,98	9,65	—	—
36,43	10,83	0,03329	0,01127

Druck p	Magn. Depr. $-h$	$-\frac{h-h_1}{p-p_1}$	$C.10^{10}$

Sumpfgas-Alkohol

($\sigma = 0{,}7913.$)

[1,366] 17,7°

$H_1 = 15800$ C.G.S.

Atm.	sc		
1,00	11,90	—	—
21,08	12,08	0,00897	0,00228
39,13	12,64	0,01941	0,00494
		0,01419	0,00361

$H_1 = 13900.$

1,00	8,45	—	—
21,18	8,62	0,00842	0,00277
39,61	8,99	0,01398	0,00460
		0,01170	0,00369

Sumpfgas-Steinöl

($\sigma = 0{,}8016.$)

[1,293] 15,1°

$H_1 = 15780.$

1,00	14,11	—	—
21,00	14,89	0,03900	0,00955
37,41	15,38	0,03488	0,00853
		0,03694	0,00904

$H_1 = 13820.$

1,00	9,98	—	—
20,97	10,32	0,01702	0,00540
38,89	10,95	0,02601	0,00830
		0,02151	0,00685

Stickstoff-Alkohol

($\sigma = 0{,}7913.$)

[1,366] 14,4°

$H_1 = 15270$ C.G.S.

Atm.	sc		
0,98	10,94	—	—
36,90	11,44	0,01392	0,00380

$H_1 = 12800$

0,98	7,42	—	—
36,07	7,93	0,01453	0,00564

Stickstoff-Steinöl

($\sigma = 0{,}8016.$)

[1,293] 16,4°

$H_1 = 15360$

1,02	13,05	—	—
37,44	13,47	0,01152	0,00298

$H_1 = 13100$

1,02	9,05	—	—
37,44	9,68	0,01730	0,00616

Wasserstoff-Alkohol

($\sigma = 0{,}7913.$)

[1,366] 15,0°

$H_1 = 15500$ C.G.S.

Atm.	sc		
1,03	12,16	—	—
36,27	12,54	0,00823	0,00218

$H_1 = 13700$

1,00	9,03	—	—
35,93	8,89	?	?

Wasserstoff-Steinöl

($\sigma = 0{,}8016.$)

[1,366] 23,6°

$H_1 = 15750$

1,00	15,27	—	—
29,63	15,33	0,0021	0,00054

1,00	15,11	—	—
27,66	15,15	0,00150	0,00038
39,84	15,38	0,00695	0,00178
			0,00108

Die einzelnen Messungen bei der Kohlensäure zeigen ungewöhnlich grosse Unterschiede wegen der schon oben, § 92, erwähnten starken Absorption dieses Gases durch die Manometerflüssigkeit. Bei Berücksichtigung sämmtlicher Messungen hat die Kohlensäure in der Reihenfolge der mag-

netischen Gase auch eine etwas höhere Stellung erhalten, als in meiner Mittheilung an die British Association zu Manchester vom 6. September 1887. Auch die Zahlen für die anderen Gase erscheinen aus demselben Grunde ein wenig verändert gegen jene frühere Mittheilung. (Vgl. Tabelle 120. § 98.)

Bei allen diesen Gasen der Tab. 117 nimmt die magnetische Depression mit steigender Dichtigkeit zu. Wenn dabei die Zahlen der dritten Spalte für die Aenderung der magnetischen Steighöhe bei Zunahme des Druckes um 1 Atmosphäre oder die Constanten C kleine Schwankungen zeigen, so sind dieselben hinreichend erklärt durch die unvermeidlichen Fehler bei der Beobachtung so kleiner hydrostatischer Druckkräfte und die Schwierigkeit, grosse Gasmengen (10 bis 30 l) in genügender Reinheit zu erhalten, welche in gewöhnlichen Gasometern mit Wasser als Sperrflüssigkeit aufbewahrt werden.

Ich halte daher die Gültigkeit der Gl. (8), § 84, durch vorstehende Messungen auch für diese schwach magnetischen Gase erwiesen. Tab. 118 gibt einen Ueberblick der Beobachtungsresultate.

Tabelle. 118.

	H_1 16000	H_1 14000	Mittel	Temp.
	$C \cdot 10^{10}$.			
	Stickoxydul.			
Alkohol . .	—	0,01632	0,01632	17,0°
Steinöl . . .	0,01893	—	0,01893	17,2
Terpentinöl .	0,01252	—	0,01252	15,6
			0,01592	16,6
	Kohlensäure.			
Alkohol . .	0,00919	0,01429	0,01250	16,7°
„ . .	0,01226	—	—	—
Steinöl . . .	0,01200	0,01325	0,01262	17,1
Wasser . .	0,02126	—	0,01868	25,1
„ . .	0,01610	—	—	—
			0,01460	19,6
	Elayl.			
Alkohol . .	0,01553	0,01363	0,01458	13,1°
Steinöl . . .	0,01118	0,01127	0,01122	16
			0,01290	14,5

	H_1 16000	H_1 14000	Mittel	Temp.
		$C . 10^{10}$.		
		Sumpfgas.		
Alkohol . .	0,00361	0,00369	0,00365	17,7°
Steinöl . . .	0,00904	0,00685	0,00795	15,1
			0,00580	16,4
		Stickstoff.		
Alkohol . .	0,00380	0,00564	0,00472	14,4°
Steinöl . . .	0,00298	0,00616	0,00457	16,4
			0,00464	15,4
		Wasserstoff.		
Alkohol . .	0,00218	?	0,00218	15,0
Steinöl . . .	0,00054	—	0,00081	23,6
„ . . .	0,00108	—	—	—
			0,00150	19,3

§ 96. Die Abhängigkeit des magnetischen Druckes von der Temperatur habe ich für Sauerstoff und atmosphärische Luft in folgender Weise untersucht.

Die cylindrischen Polstücke des Berliner Electromagnets von 24 mm Durchmesser wurden von 20 auf 46 mm verlängert und in ein Wasserbad aus vernickeltem Messing mit verticalen Wänden aus Spiegelglas gebracht, ähnlich demjenigen, welches früher[1]) zu entsprechenden Versuchen an dem Ruhmkorff'schen Electromagneten gedient hatte.

Das neue Wasserbad war so lang, dass man die magnetischen Manometer mit geschlossenen Schenkeln von 200 mm Abstand bequem in dasselbe eintauchen konnte. Nur der weite, verticale Schenkel des Manometers ragte aus dem Wasser heraus, und war 150 mm über dem Wasserspiegel mit Siegellack in das Messingrohr eingekittet, welches die Verbindung mit Druckpumpe und Luftmanometer vermittelte. Der enge Schenkel des magnetischen Manometers, welches Luft oder Sauerstoff von 1, 20 oder 40 Atmosphären Druck enthielt, stand in dem magnetischen Felde zwischen den 3,5 mm voneinander entfernten verticalen Polflächen. Die Kuppe der Flüssigkeit des magnetischen Manometers lag in

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24**. p. 405 u. Taf. VII. Fig. 13. 1885.

dem Magnetfelde, dessen Feldstärke in der früher, § 63, beschriebenen Weise durch Inductionsströme mit der horizontalen erdmagnetischen Kraft und den Ablenkungen einer Declinationsnadel verglichen war.

Ein Thermometer mit cylindrischem Quecksilbergefäss neben den Polstücken des Electromagnets gab die Temperatur des Wassers, welches mit einem Fischbeinstab umgerührt und mit Schnee gekühlt oder einer Gasflamme erwärmt wurde.

Man bestimmte zuerst bei niedriger Temperatur τ_0 die magnetischen Depressionen $-h_1$ und $-h$ für zwei Druckkräfte p_1 und p (für 1 und 20 oder 40 Atmosphären). Dann wurde das Wasser allmählich erwärmt, und für eine höhere Temperatur τ bei demselben Druck p von neuem die magnetische Depression $-h$ abgelesen. Dies geschah bei verschiedenen Temperaturen. Bei der höchsten Temperatur τ wurde schliesslich der Hahn S_1 des Ventilstückes der Druckpumpe (Fig. 6) geöffnet, der ursprüngliche Druck p_1 von 1 Atmosphäre wieder hergestellt und von neuem die magnetische Depression $-h_1$ bei derselben höchsten Temperatur τ gemessen.

Die magnetische Constante C eines Gases ist durch die Gl. (8), § 84, bestimmt, wenn das specifische Gewicht σ der Flüssigkeit im magnetischen Manometer, die Feldstärke H_1 und die magnetischen Depressionen $-h_1$ und $-h$ für die Druckkräfte p_1 und p bekannt sind.

Berücksichtigt man nun, dass der am Luftmanometer gemessene Gasdruck und die magnetischen Feldstärken bei allen Temperaturen dieselben waren, und bezeichnet den Unterschied der magnetischen Depressionen $-h$ und $-h_1$ mit $\varDelta h$; gibt man ferner allen Grössen, je nachdem sie sich auf die Temperatur τ oder τ_0 beziehen, gar keinen Index oder den Index 0, so folgt aus Gl. (8):

$$(11) \qquad \frac{C}{C_0} = \frac{\varDelta h}{\varDelta h_0} \cdot \frac{\sigma}{\sigma_0},$$

oder wenn man:

$$(12) \qquad C = C_0 \left(1 - \alpha (\tau - \tau_0)\right)$$

setzt:

$$(13) \qquad 1 - \alpha(\tau - \tau_0) = \frac{\Delta h}{\Delta h_0} \frac{\sigma}{\sigma_0},$$

$$(14) \qquad \alpha = \frac{\Delta h_0 - \Delta h \cdot \frac{\sigma}{\sigma_0}}{\Delta h_0}.$$

Die magnetische Depression $-h$ bei höherem Gasdruck wurde bei allen Temperaturen τ direct abgelesen; die magnetische Depression $-h_1$ für 1 Atmosphäre Druck dagegen nur bei der niedrigsten und höchsten Temperatur beobachtet; für die zwischenliegenden Temperaturen unter der Annahme berechnet, dass sich h_1 proportional mit der Zeit geändert hätte. Die Werthe von α in der Tab. 119 sind also für die höchsten Temperaturen jeder Versuchsreihe am zuverlässigsten.

Da die Flüssigkeit im magnetischen Manometer nicht über den Kochpunkt erhitzt werden durfte, konnte ich bei Alkohol die Temperatur nicht über 65° steigen lassen.

Bei den magnetischen Manometern mit weiten Glasröhren stieg der Gasdruck durch Erwärmen um einige Zehntel einer Atmosphäre. Die beobachteten magnetischen Depressionen wurden dann mit einer kleinen Correctionsrechnung auf gleichen Gasdruck reducirt.

Die Zahlen in den eckigen Klammern der folgenden Tabelle neben den Feldstärken H_1 geben die Werthe von $1 + (r_1^2/r_2^2)$ für den betreffenden Apparat.

Bei der Rechnung benutzte ich die Angaben von Kopp über die thermische Ausdehnung des Alkohols[1]) und Terpentinöls.[2])

---

1) Kopp, Pogg. Ann. **72.** p. 61. 1847.
2) Kopp, Lieb. Ann. **93.** p. 129. 1855.

Tabelle 119.

Magnetischer Druck der Gase bei verschiedener Temperatur.

170 sc = 1 cm.

Temp. τ^0 C.	Druck p	Magnetische Depression $-h_1$	$-h$	Temperatur-coëfficient α	$C \cdot 10^{10}$
Atmosphärische Luft-Alkohol ($\sigma = 0{,}8040$.)					
	$H_1 = 12450$ C.G.S.			[1,406]	
	Atm.	sc	sc		
6,12°	42,39	8,55	27,61	—	0,1975
63,52	„	7,78	21,52	0,005 640	—
	$H_1 = 10270$			[1,406]	
2,27°	42,13	6,00	18,90	—	0,1977
63,05	„	5,67	15,18	0,005 929	—
	$H_1 = 12300$			[1,033]	
5,75	24,08	11,12	24,61	—	0,1887
63,90	„	9,95	19,25	0,005 284	—
	$H_1 = 10600$			[1,033]	
6,80	22,34	8,40	18,12	—	0,1980
40,00	„	8,21	15,95	0,007 003	—
62,27	„	8,02	14,93	5 991	—
Mittel 63,19				0,005 711	—
5,24					0,1955
Sauerstoff-Alkohol ($\sigma = 0{,}8040$.)					
	$H_1 = 12600$ C.G.S.			[1,033]	
	Atm.	sc	sc		
6,50°	20,48	13,93	69,56	—	0,8800
65,65	„	9,00	48,14	0,005 815	—
	$H_1 = 10550$			[1,033]	
7,25	21,69	9,88	50,37	—	0,8586
61,47	„	7,28	35,30	0,006 367	—
	$H_1 = 12610$			[1,033]	
6,80	24,78	12,01	81,40	—	0,8964
67,55	„	7,63	55,41	0,005 885	—
Mittel 64,89				0,006 022	—
Atmosphärische Luft-Terpentinöl ($\sigma = 0{,}8732$.)					
	$H_1 = 10800$ C.G.S.			[1,293]	
	Atm.	sc	sc		
6,02°	28,91	7,06	16,94	—	0,2018
52,55	„	6,54	14,11	0,005 804	—
	$H_1 = 10930$			[1,293]	
5,50	34,39	7,04	19,94	—	0,2151
84,00	„	7,00	15,00	0,005 442	—
	$H_1 = 12410$			[1,406]	
6,50	42,28	8,09	24,93	—	0,1915
44,87	„	8,08	21,32	0,006 345	—
62,12	„	8,08	19,81	6 138	—
89,48	„	8,08	18,11	5 453	—
Mittel 86,74				0,005 447	—
6,01					0,2028

Temp. t^0 C.	Druck p	Magnetische Depression $-h_1$	$-h$	Temperatur-coëfficient α	$C.10^{10}$
Sauerstoff-Terpentinöl (σ = 0 8732.)					
H_1 = 12700 C.G.S.				[1,033]	
	Atm.	sc	sc		
7,02°	22,08	14,07	70,36	—	0,8786
42,20	"	13,62	59,12	0,006 266	—
56,52	"	13,43	53,70	6 465	—
78,17	"	13,16	47,95	5 975	—
86,15	"	13,05	47,42	5 512	—
90,46	"	12,99	46,60	5 411	—
H_1 = 10600				[1,033]	
6,62	19,62	10,15	42,38	—	0,8341
21,57	"	9,99	38,92	0,007 780	—
49,00	"	9,69	35,57	5 448	—
67,70	"	9,49	32,95	5 169	—
89,50	"	9,25	29,65	5 043	—
H_1 = 12540				[1,272] P = 52,99.	
6,00	42,72	9,11	58,82	—	0,9326
51,37	"	8,84	47,04	0,005 874	—
93,66	"	8,59	39,37	4 940	—
Mittel 91,21				0,005 131	—

Nach diesen Beobachtungen zeigen atmosphärische Luft und Sauerstoff sehr nahe denselben Temperaturcoëfficienten α, unabhängig von der Natur der Flüssigkeit im magnetischen Manometer. α nimmt mit sinkender Temperatur zu und ist stets grösser als der thermische Ausdehnungscoëfficient der Gase. Bei 70° beträgt er etwa das $^3/_2$ fache des letzteren.

Die von mir mit C bezeichnete Constante gibt, mit 8π multiplicirt die Dimagnetisirungsconstante $\mathfrak{K}$ des betreffenden Gases in absolutem Maass für Atmosphärendruck. Dies $\mathfrak{K}$ ist von der früher mit $\mathfrak{K}$ bezeichneten Grösse der Gl. (3) und (4), § 84, etwas verschieden, da in letzterem der magnetische Druck der Substanzen des sogenannten luftleeren Raumes noch enthalten ist.

Durch Erhöhung der Temperatur nimmt die Dichtigkeit des Gases ab. Da nun nach vorstehenden Versuchen mit steigender Temperatur C oder $\mathfrak{K}$ stärker abnehmen, als die Dichtigkeit, so folgt, dass bei Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch Erwärmung auch unabhängig von der Dichtigkeitsänderung eine Abnahme der Dimagnetisirungsconstante $\mathfrak{K}$

auftritt, die um so kleiner ist, je höher die Temperatur steigt.

Eine graphische Interpolation sämmtlicher Beobachtungen der Tab. 119 gibt als Mittelwerthe des Temperaturcoëfficienten:

	20	30	40	50	60	70	80	90	100° C.
$\alpha =$	0,0080	0,0072	0,0066	0,0060	0,0057	0,0054	0,0052	0,0050	0,0048.

Die Versuche der Tab. 119 gestatteten übrigens, auch mit Gl. (8), § 84, die absoluten Werthe der Constante C des betreffenden Gases für die niedrige Temperatur τ_0 zu berechnen. Dieselben sind in der letzten Spalte jener Tabelle aufgeführt.

Vergleicht man die Mittelwerthe für atmosphärische Luft:

$$C_0 . 10^{10} = 0{,}1991 \text{ bei } 5{,}6^0$$

mit der früheren Bestimmung, § 94:

$$C . 10^{10} = 0{,}1626 \text{ bei } 16{,}6^0,$$

so lässt sich aus diesen Zahlen mit Gl. (12) für die Temperatur zwischen 5,6 und 16,6⁰ der Temperaturcoëfficient α finden. Die Rechnung gibt:

$$\alpha = 0{,}0167.$$

Leider habe ich bei diesen Versuchen mit Sauerstoff versäumt, bei der Druckerniedrigung das ausgelassene Gas aufzufangen und zu analysiren. Nur bei der letzten Versuchsreihe ist dies geschehen, und für diese ist:

$$C_0 . 10^{10} = 0{,}9326 \text{ bei } 6^0,$$

während früher gefunden wurde:

$$C . 10^{10} = 0{,}7993 \text{ bei } 16{,}34^0,$$

woraus mit Gl. (12) folgt:

$$\alpha = 0{,}01382.$$

Das arithmetische Mittel dieser Temperaturcoëfficienten für Luft und Sauerstoff ist:

$$\alpha = 0{,}0142,$$

also erheblich grösser als die Zahlen der mit α überschriebenen Spalte der Tab. 119 erwarten liessen.

Dabei ist nun aber zu berücksichtigen, dass die Bestimmungen der magnetischen Feldstärke H_1 mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind wegen der Schwankungen des magnetischen Momentes des Gebäudes, in welchem ich meine

Beobachtungen anstellen musste. Diese Schwankungen hängen von Aenderungen der Temperatur, der Bestrahlung und den Erschütterungen durch Windstösse ab und bedingen auch Schwankungen in der Ablenkung der Declinationsnadel, aus welchen auf die magnetische Feldstärke geschlossen wurde.

Immerhin bestätigt die Vergleichung der Mittel sämmtlicher Versuchsreihen für atmosphärische Luft und Sauerstoff bei 6 und 16^0 das frühere Resultat, dass die Dimagnetisirungsconstanten dieser Gase durch Erwärmen bei niederer Temperatur bedeutend schneller abnehmen als bei höherer Temperatur.

§ 97. Einfluss der Temperatur auf die magnetischen Eigenschaften der schwach magnetischen Gase.

Die Kleinheit der magnetischen Constante der übrigen Gase erlaubt nicht, den Einfluss der Temperatur mit derselben Methode, wie bei Luft oder Sauerstoff zu untersuchen.

Da der magnetische Druck aber auch bei den schwach magnetischen Gasen mit der Dichtigkeit abnimmt, wie ich oben, § 95, nachgewiesen habe, so muss schon die mit der Erwärmung verbundene Dichtigkeitsabnahme eine Verminderung der Dimagnetisirungsconstante bei zunehmender Temperatur herbeiführen.

In der That ist auch von Faraday in den oben, § 85, erwähnten Versuchen eine solche Abnahme bei Leuchtgas beobachtet worden. Bei reiner Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff war keine Wirkung der Art wahrzunehmen; die Dimagnetisirungsconstante dieser Gase nahm beim Erwärmen nicht merklich ab.

Dass auch bei Kohlensäure mit sinkender Temperatur die Dimagnetisirungsconstante zunimmt, zeigt folgender Versuch.

Aus fester Kohlensäure wurde in einer Holzform eine flache Scheibe geschlagen von der Grösse eines Markstückes, und diese Scheibe mit einer Schlinge aus Coconfäden zwischen den kegelförmigen Polen des Berliner Electromagnets aufgehängt. Diese Scheibe aus fester Kohlensäure mit verticalen ebenen Flächen stellte sich in atmosphärischer Luft axial,

war also magnetisch und blieb dies für beinahe zehn Minuten. Als dann die Temperatur der Scheibe allmählich gestiegen und eine beträchtliche Menge Wasser aus der freien Luft in Form von Eisnadeln auf derselben condensirt war, stellte sich die Scheibe äquatorial ein, die feste Kohlensäure schien jetzt diamagnetisch.

§ 98. Eine Vergleichung der Resultate der verschiedenen Beobachtungsmethoden gestattet die folgende Zusammenstellung.

Tabelle 120.

Magnetische Constanten der Gase
für 1 Atmosphäre Druck.

		$C \,.\, 10^{10} = \frac{\mathfrak{K}}{8\pi} \cdot 10^{10}$					bei 16° C. C.G.S.
		Becquerel § 85	Faraday § 85	I §87—90	II § 91	III §92—95	$\mathfrak{K} \,.\, 10^6$
Sauerstoff	O	0,7798	0,748	0,659	0,6578	0,7993	1,9706
Stickoxyd	NO	0,2130	—	0,271	—	—	0,6682
Atm. Luft		0,1639	0,145	0,164	—	0,1626	0,4009
Stickoxydul	N_2O	—	—	—	—	0,0159	0,0392
Kohlensäure	CO_2	0	0	0,088	—	0,0146	0,0360
Elayl	C_2H_4	—	0,026	—	—	0,0129	0,0318
Sumpfgas	CH_4	—	—	—	—	0,0058	0,0143
Stickstoff	N	0	0,013	—	—	0,0046	0,0113
Wasserstoff	H	0	0	0,039	0,027	0,0015	0,0037

Die von mir nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe der Constante C stimmen untereinander und mit den in passender Weise reducirten früheren Messungen von Edm. Becquerel und Faraday (vgl. § 85) so nahe überein, wie man nur irgend erwarten kann.

Wegen der Absorption des Sauerstoffes durch die Flüssigkeit im magnetischen Manometer sind die nach Methode I und II für dieses Gas erhaltenen Zahlen wahrscheinlich ein wenig zu klein. Die nach Methode III erhaltenen Zahlen sind die zuverlässigsten.

Durch Multiplication derselben mit $8\pi \,.\, g$ oder mit $8\pi \,.\, 981$ cm erhält man die Dimagnetisirungsconstante $\mathfrak{K}$ der betreffenden Gase in Einheiten des C.-G.-S.-Systems ($Cm^{-1} \,.\, Gr \,.\, Sec^{-2}$). Dieselben sind in der letzten Spalte der

vorstehenden Tabelle aufgeführt, wobei für Stickoxyd der nach Methode I gefundene Werth benutzt ist, und beziehen sich auf eine Temperatur von 16°.

Die Dimagnetisirungsconstante nimmt zu proportional der Dichtigkeit des Gases und mit steigender Temperatur ab; für Sauerstoff und atmosphärische Luft um so schneller, je niedriger die Temperatur ist. Bei diesen beiden Gasarten ist für Temperaturen zwischen 0 und 100° die Dimagnetisirungsconstante bei τ^0 durch die Gleichung:

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}_{16^0}\left(1 - \alpha(\tau - 16)\right)$$

bestimmt, wobei α die in § 97 angegebenen Werthe zwischen 0,0080 und 0,0048 hat.

Dem früheren und jetzigen Assistenten am hiesigen physikalischen Institut, den Herren Dr. Walter König und Dr. Philipp Lenard, spreche ich für die bereitwillige und aufopfernde Unterstützung bei diesen Untersuchungen meinen besten Dank aus.

Heidelberg, 20. März 1888.

II. *Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz I. Abhandlung;*

von Eilhard Wiedemann.

(Hierzu Taf. III Fig. 7—11.)

In dieser ersten Abhandlung [1]) sollen mitgetheilt werden:

1) Eine Terminologie für die Lichterscheinungen, die nicht durch eine Temperaturerhöhung allein bedingt sind.

2) Die qualitativen Ergebnisse einer Reihe von Versuchen über die Umwandlung von Fluorescenz in Phosphorescenz.

3) Eine Beschreibung des von mir benutzten Phospho-

1) Ueber die Versuche, welche als Ausgangspunkt der folgenden Arbeiten gedient haben, habe ich kurze Berichte in den Verhandlungen der Societas Physico-Medica in Erlangen am 7. März und 1. Aug. 1887 gegeben.

roskopes sowie die Theorie dieses Instrumentes, welche von der von Hrn. Ed. Becquerel gegebenen sich nicht unwesentlich unterscheidet.

4) Die Anordnung der Versuche zur photometrischen Messung des Phosphorescenzlichts.

1. Terminologie.

Als normal können wir die Lichtentwickelung bei einem Körper bezeichnen, wenn primär durch Wärmezufuhr die Bewegungen, welche die Wärme bedingen, so hoch gesteigert sind, dass sie zu Lichtschwingungen Veranlassung geben. Bei Gasen würde das heissen, die translatorischen Bewegungen der Schwerpunkte der Molecüle müssen so lebhaft sein, dass beim Zusammenstoss mit anderen Molecülen innerhalb der einzelnen Molecüle Aetherschwingungen von einer solchen Energie erregt werden, dass sie als Licht wahrgenommen werden können. Für diese normale Lichtentwickelung gilt der Kirchhoff'sche Satz.

Neben dieser Art der Lichtentwickelung kennen wir aber eine andere, bei der durch äussere Ursachen ohne entsprechende Steigerung der Temperatur ein Leuchten erzeugt wird. Je weiter die Untersuchungen über das Wesen des Leuchtens gedeihen, um so mehr Erscheinungen müssen in die zweite Klasse verwiesen werden, die ursprünglich der ersten zugezählt wurden. Ich möchte für diese zweite Art der Lichterregung, für die uns eine einheitliche Benennung fehlt, den Namen Luminescenz vorschlagen, und Körper, die in dieser Weise leuchten, luminescirende nennen. Wir würden dann das durch auffallendes Licht erregte Leuchten als Photoluminescenz bezeichnen, welche sich je nach seiner Instantaneïtät oder längeren Dauer in Fluorescenz oder Phosphorescenz trennen würde. Sind es electrische Entladungen, die die Lichtschwingungen von Gasen hervorrufen, so nennen wir die Erscheinung Electroluminescenz; auch hier liegt, wie ich[1]) gezeigt habe, die Temperatur des Gases oft weit unter der Temperatur des Glühens. Das bei chemischen Processen auftretende

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 698. 1879.

Leuchten würde Chemiluminescenz, das bei schwachem Erwärmen, z. B. von Flussspath, sich zeigende Thermoluminescenz, das beim Reiben und Krystallisiren entwickelte Leuchten Tribo- und Krystalloluminescenz heissen.

In einzelnen Fällen kann ein Leuchten im gewöhnlichen Sinne mit einer Luminescenz verbunden sein. Lassen wir z. B. sehr starke Entladungen durch ein Gas gehen, so kann ein Theil der Lichtausgabe durch die Temperaturerhöhung, ein anderer Theil durch die electrischen Bewegungen hervorgerufen sein.

Während für die normal leuchtenden Körper bei gegebenem Absorptionsvermögen die Intensität der Lichtschwingungen durch ihre Temperatur vollkommen bestimmt ist, so ist dies bei den luminescirenden nicht der Fall. Wir können aber auch hier vergleichsweise von einer Temperatur der Luminescenz, oder kürzer Luminescenztemperatur für Strahlen einer bestimmten Wellenlänge sprechen. Es ist dies diejenige Temperatur, bei der der betreffende Körper für sich, ohne äussere Anregung erhitzt, Licht von derselben Intensität aussenden würde, wie infolge der Luminescenz. Wir erhalten dadurch ein vollkommenes Maass für die Stärke der Licht erregenden Schwingungen in den Molecülen im Verhältniss zu den übrigen in ihnen vorhandenen Bewegungen.

In dem theoretischen Schlussabschnitt werde ich hierauf näher zurückkommen und vor allem zeigen, wie man die praktisch nicht messbare Luminescenztemperatur durch eine andere ersetzen kann.

2. Umwandlung von Fluorescenz in Phosphorescenz.

Bei Flüssigkeiten ist bisher nur Fluorescenz, bei festen Körpern nur Phosphorescenz beobachtet worden.

Von dem Gedanken ausgehend, dass das schnelle Abklingen der Fluorescenz auf den Zusammenstössen und der Beeinflussung gleichartiger Molecüle beruhe, schien es mir interessant, zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, durch allmählichen Zusatz colloider Körper die Fluorescenz in eine Phosphorescenz zu verwandeln. Dabei ergab sich zunächst folgendes:

Fast alle Substanzen, die durch auffallendes Licht in Lösungen luminesciren, thun dies auch im festen und flüssigen Zustand, wenn man die Lösungen derselben mit Gelatinelösungen versetzt und diese dann eventuell eintrocknen lässt. Zweckmässig ist es, die Rückseite der eingetrockneten Substanz mit einer Mischung von Schellak und Russ zu bestreichen, um an der Rückfläche reflectirtes Licht abzuhalten. Mit günstigem Resultate wurden untersucht Eosin, Fluorescein, Magdalaroth (entgegen den Angaben von H. W. Vogel), Saffranin, Aescorcin, Harmalin, Aesculin, Chininsulfat, Acridinchlorhydrat.

Die Luminescenz ist meist in gelatinehaltigen Lösungen eine lebhaftere, als in gleich concentrirten wässerigen und alkoholischen Lösungen.

Während indess die wässerigen Lösungen nur während des Auffallens des Lichtes leuchten, also fluoresciren, leuchten die mit Gelatine versetzten eingetrockneten Lösungen noch längere Zeit nach, sie phosphoresciren also.

Sehr schön ist die Eigenschaft zu beobachten bei Eosin, Chininsulfat, Aesculin, Acridinchlorhydrat, Fluorescein. Besonders lange, mehrere Secunden, leuchten Acridinchlorhydrat und Chininsulfat nach.

Das Nachleuchten des Farbstoffes wird in manchen Fällen durch die Eigenphosphorescenz der Gelatine überdeckt, die länger anhält als die des gelösten Körpers. Die Stärke der Phosphorescenz ist bei verschiedenen Sorten der Gelatine sehr verschieden, klein bei reiner Gelatine, sehr gross bei gewöhnlichem Leim. In einigen der Fälle kann man sich von dem Einfluss der Fluorescenz der Gelatine durch eine in den Weg des auffallenden Lichtstrahles gesetzte Kaliummonochromatlösung frei machen.

Gelatine, die kleine Mengen von Glycerin enthält, zeigt nach Zusatz von fluorescirenden Substanzen eine deutliche Phosphorescenz; die Gelatine ist noch vollkommen plastisch und steht also auf der Grenze zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern.

Mit einem sehr schnell rotirenden Phosphoroskop ist es mir gelungen, auch bei gewöhnlichem wasserhaltigem Leim,

sei es mit oder ohne Zusatz von Eosin ein deutliches Nachleuchten, eine Phosphorescenz, zu erhalten.

Auch Lösungen in anderen Colloiden zeigen Phosphorescenz, so eine eingetrocknete Lösung von Eosin in Eiweiss, Eosin in Agar-Agar.

Diese Versuche zeigen, dass man einen fluorescirenden Körper in einen phosphorescirenden dadurch umwandeln kann, dass man die freie Beweglichkeit seiner Molecüle mehr und mehr beschränkt.

3. Das Phosphoroskop.

Das zur quantitativen Untersuchung dieser und verwandter Erscheinungen von mir benutzte Phosphoroskop besteht aus dem Triebwerk zur Erzeugung grosser Geschwindigkeiten und dem eigentlichen Phosphoroskop; eine Gesammtansicht gibt Fig. 7. Die Buchstaben in derselben entsprechen denen in den Specialzeichnungen 8 und 9.

Das Triebwerk, das selbstverständlich nicht nur für Bewegung der Scheiben im Phosphoroskop, sondern zu allen Zwecken dienen kann, wo es sich um die Erhaltung schneller Rotationen handelt, setzt sich naturgemäss aus zwei wesentlichen Theilen zusammen: 1) dem Laufwerk, 2) dem Aufziehwerk.

1) Das Laufwerk. Fig. 8 gibt von demselben eine schematische Ansicht: Die beiden Zahnräder X und Y, die sich um die Axen x und y drehen, greifen auf diametral entgegengesetzten Stellen in einen Trieb z, dem sie dadurch eine Umdrehung in gleichem Sinne ertheilen. Auf derselben Axe wie z sitzt das Rad Z, welches wiederum in einen Trieb r eingreift, der selbst ein Rad R bewegt. Letzteres setzt dann die letzte Axe p in Bewegung. Die Durchmesser der Räder sind von:

$$X \text{ und } Y: 140 \text{ mm}, \quad Z: 120 \text{ mm}, \quad R: 95 \text{ mm}.$$

Jedes Rad hat 120 Zähne, jeder zugehörige Trieb 12, sodass jede Uebertragung im Verhältniss von 1 : 10 stattfindet. Da drei solcher Uebertragungen vorhanden sind, so haben wir im ganzen eine solche von:

$$1 : 1000.$$

Die Arretirung geschieht mit einer Bremsfeder (q Fig. 7), die man mittelst eines Excentricums gegen ein auf der letzten Axe p aufsitzendes Rad von 20 mm Durchmesser drücken kann.

2) Das Aufziehwerk (Fig. 9). Auf derselben Axe wie die grossen Zahnräder X und Y, stecken, fest mit ihr verbunden, die beiden Treibrollen A und B von 65 mm Durchmesser. In dieselben sind je drei Schnurläufe eingeschnitten. Unterhalb des Uhrwerks ist weiter die Aufziehrolle C (65 mm Durchmesser) mit Sperrrad und Sperrhaken α angebracht. Der letztere dreht sich um den Punkt β und wird durch das in α wirkende Gewicht stets gegen das Sperrrad gedrückt. Unterhalb C befindet sich die Leitrolle D von 55 mm Durchmesser, in C sind drei, in D dagegen nur zwei Schnurläufe, eingeschnitten. Die Rolle D hat den Zweck, die Schnur dreimal um die Aufziehrolle C führen zu können, ohne dass ihre einzelnen Windungen sich aneinander reiben, wodurch der Gang des Werkes beeinträchtigt werden würde. Die Schnur ohne Ende läuft dreimal um die Triebrollen A und B. Von A geht sie nach unten, legt sich in die Rolle E, welche das treibende Gewicht P trägt, geht dann in die Höhe, legt sich in die Rinnen der Aufziehrolle C und der Leitrolle D, läuft dann abwärts um Rad F, welches das Spanngewicht f trägt, und dann wieder hinauf zur Treibrolle B.

An der Rolle E hängt ein rechteckiges Eisengestelle. Die horizontalen Querstäbe (Länge = 200 mm) stehen senkrecht zur Ebene der Rolle E. Ueber die 130 mm langen verticalen Längsstäbe können mit Schlitzen versehene, 2,5 kg schwere Bleischeiben geschoben werden, event. können in Hacken, die am unteren Ende des Gestelles angebracht sind, auch noch grössere Treibgewichte angehängt werden. Durch die Grösse der Belastung und eventuell durch einen Windflügel auf der Axe p kann man die Geschwindigkeit reguliren.

Die Grösse f des Spanngewichtes muss nach der Belastung etwas variirt werden, dazu dienen gleichfalls kleine Bleischeiben.

Die Triebschnur hat einen Durchmesser von 5 mm; sie ist aus Darmsaite gefertigt, ihre Enden sind durch Stahlschliessen miteinander verbunden; um noch grössere

Treibgewichte anwenden zu können, muss man diese Enden vernähen.

Die Axen drehen sich in zwei durchbrochenen gusseisernen Gestellen von 10 mm Dicke, welche für die Axen mit Messing ausgefüttert sind. Der Abstand derselben beträgt 60 mm. Die Gesammtlänge der Axen ist 80 mm. Die letzte Axe ist über die eine Platte um 40 mm verlängert und dient zum Aufsetzen der in Rotation zu versetzenden Gegenstände.

Der Gang des Werkes ergibt sich aus Folgendem.

Es sei zunächst das treibende Gewicht P ganz unten. Wird dann mittelst einer Kurbel k die Aufziehrolle in der Richtung von links nach rechts gedreht, so wird dadurch die Schnur bei 1 Fig. 9 aufgewickelt, bei 2 abgewickelt. Da die Triebräder A und B die Schnur infolge der Reibung festhalten, so verschiebt sich diese auch während des Ganges nur mit einer den Rädern A und B entsprechenden Geschwindigkeit. Würde die Reibung fortfallen, so fände nur ein Gleiten der Schnur statt, ohne dass E und F gehoben bezw. gesenkt würde. Während des Hebens von P wird aber offenbar der treibende Zug, der dem halben Gewicht P entspricht, nicht geändert, da er stets in gleicher Weise sich auf die Rolle A und dann auf B überträgt. Das Spanngewicht f hat den Zweck, das Gleiten der Schnur über die Triebrollen und Aufziehrollen möglichst zu verhindern.

Durch die eben beschriebene Anordnung sind die Spitzen vermieden, welche bei dem Werk des Hrn. F. Kohlrausch[1]) nöthig sind, um ein Gleiten der Schnur zu vermeiden, wodurch die letzteren sich sehr schnell abnützen. Wie das Werk des Hrn. F. Kohlrausch kann es ununterbrochen in Gang erhalten werden, was bei dem von Hrn. Pfeiffer[2]) beschriebenen nicht der Fall ist. —

Das Phosphoroskop (in Fig. 7 S) ist in Fig. 10 besonders gezeichnet. Es besteht aus einer messingnen Büchse A (Fig. 10_a) von 83 mm innerem Durchmesser und 20 mm innerer Höhe. Der Boden derselben nebst dem daran angesetzten

---

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 294. 1874.

2) E. Pfeiffer, Wied. Ann. 31. p. 127. 1887.

Rand wird an die eine Platte mittelst dreier Schrauben festgeschraubt. Ueber den Rand wird der Deckel B (Fig. 10_c) des Phosphoroskops übergeschoben, B und A werden durch zwei seitlich angebrachte Schrauben x festgehalten. Es entsteht so eine geschlossene Kapsel. In die Vorderwand der Kapsel ist eine runde Oeffnung a_1 (Durchmesser 11 mm), in die Seitenwand eine viereckige b_1 und b_2 durch Boden und Deckel gehende (8 mm breit, 16 mm lang) eingeschnitten. Gegenüber der Oeffnung a_1 ist an die Rückwand ein Rohr a_2 von derselben Weite und 20 mm Länge angesetzt, in dem sich eine Fassung mit einer Linse L (die in der Figur nicht angegeben ist) verschieben lässt.

Innerhalb dieser Kapsel rotiren die zur Verwendung gelangenden Scheibensysteme. Die Scheiben haben je nach der Art der Beobachtung Oeffnungen von verschiedener Gestalt.

Sie haben stets einen Gesammtdurchmesser von 80 mm; die Mittelpunkte der Oeffnungen befinden sich in einem Abstande von 30 mm vom Mittelpunkt. Sie sind an Fassungen befestigt, die sich über das Ende der Axe p schieben. Diese werden an derselben durch Schrauben, die die Fassung durchsetzen, festgehalten, und zwar durch zwei auf entgegengesetzten Seiten befindliche, damit die Axe p eine freie Axe bleibt, was bei den hohen Rotationsgeschwindigkeiten, die erreicht werden sollten, von grosser Bedeutung war.

Wollte man das Licht beobachten, ohne dass es beträchtliche Strecken des phosphorescirenden Körpers durchsetzte, was dann nöthig ist, wenn der leuchtende Körper gerade die Strahlen absorbirt, die er aussendet (wie z. B. die Lösungen von Fluoresceïn in Gelatine), so bestand der rotirende Apparat aus einem flachen Boden C (Fig. 10_b) mit einem angesetzten Rand c (Höhe 16 mm). In den Boden waren im Abstand von 30 mm vom Mittelpunkt die Löcher γ eingeschnitten, durch die die Beleuchtung geschah, in den Rand diejenigen δ, durch welche die Beobachtung stattfand. Geht ein Loch γ vor a_1 vorbei, so wird der Körper, der durch a_2 eingeführt wird, beleuchtet, der volle Theil des Randes verdeckt

ihn dabei dem Auge; sobald aber eine Oeffnung δ vor b tritt, wird er sichtbar. Dabei stand die Kapsel so, dass man durch die viereckige Oeffnung b in horizontaler Richtung von der Seite her hineinsah. Durch diese fand die Beobachtung direct oder mittelst eines Spectroskopes statt.

Wollte man dagegen, was in vielen Fällen bequemer war, in der Richtung der einfallenden Strahlen das Phosphorescenzlicht beobachten, das dann freilich durch Absorption in dem leuchtenden Körper Veränderungen erfahren hat, so wurden, wie bei Hrn. Ed. Becquerel, einfach auf die Axe zwei durchlöcherte Scheiben gesteckt; der Körper wurde von oben durch b eingeführt; die Beobachtung geschah von rückwärts durch a_2.

Selbst bei der sorgfältigsten Aufstellung gelang es nur sehr schwer, alles fremde Licht zu eliminiren. Concentrirt man das einfallende Licht durch eine Linse auf dem untersuchten Körper, so wird, wenn er nicht belichtet ist, von der vorbeigehenden Scheibe Licht nach allen Seiten diffus reflectirt; ein Theil desselben gelangt in die die Scheiben umhüllende Kapsel und dann nach mehrfachen Reflexionen ins Auge. Dieser Uebelstand lässt sich dadurch vermeiden, dass man noch vor dem Gehäuse eine Scheibe rotiren lässt, die ebenso wie die erste lichtzulassende Scheibe des Phosphoroscops durchbohrt ist und deren Löcher mit denen der eben erwähnten in einer Linie liegen. Sehr oft kann man auch die vordere Scheibe im Innern der Kapsel fortnehmen, und nur die vor derselben befindliche beibehalten.

Das ganze Werk war auf einem vierbeinigen Holztisch, dessen Platte passend ausgeschnitten war, aufgeschraubt, seine Höhe und damit die Fallhöhe der Gewichte betrug 1,20 m.

Der Apparat ist in vorzüglicher Weise von dem Mechaniker an dem hiesigen physikalischen Institut Hrn. J. G. Böhner ausgeführt worden.

Um ein Urtheil über die Leistungsfähigkeit des Apparates zu gewinnen, wurde die Umdrehungszahl des Rades X in der Secunde ermittelt, und aus der Uebersetzungszahl die Umdrehungszahl z des letzten Rades p berechnet. Dabei liess

man die letzte Axe frei laufen oder steckte auf dieselbe verschiedene Scheiben, ferner wurden verschiedene Treibgewichte P in Kilogrammen angewandt. Es ergab sich z. B.:

Axe p unbelastet:

$P =$	5	10	15	20	25	40
$z =$	50	333	454	526	556	800

Das schnelle Ansteigen der Werthe von z, wenn man von 5 kg zu 10 kg übergeht, hat seinen Grund in den Reibungswiderständen.

Eine Scheibe am Ende der Axe. $P = 25$, $z = 116$.

Phosphoroskop mit einer Scheibe im Innern. $P = 25$, $z = 188$.

Phosphoroskop mit zwei Scheiben, eine innen, eine aussen. $P = 25$, $z = 159$. $P = 40$, $z = 196$.

Phosphoroskop mit zwei Scheiben, beide innen. $P = 25$, $z = 217$. $P = 40$, $z = 263$.

Phosphoroskop mit drei Scheiben. $P = 25$, $z = 147$. $P = 40$, $z = 179$.

Phosphoroskop mit Scheibe für seitliche Betrachtung. $P = 25$, $z = 215$. $P = 40$, $z = 278$.

Die höchste erreichte Umdrehungszahl war ca. 800 in der Secunde; doch hätte man mit der Belastung noch weiter gehen und dadurch noch grössere Umdrehungszahlen erreichen können.

Theorie des Phosphoroskopes. — Wir berechnen zunächst die Helligkeit, die ein phosphorescirender Körper annimmt, wenn vor ihm eine mit Löchern versehene Scheibe vorbeirotirt, die abwechselnd Licht auf den Körper fallen lässt und dasselbe abschneidet. Die Dauer der Belichtung sei τ, die der Verdunkelung τ'. Während der Periode der Belichtung nimmt der Körper aus den auffallenden Strahlen eine gewisse Energiemenge auf; der Bruchtheil der gesammten einfallenden Energie, der nachher wieder als Licht auftritt, sei in der Zeiteinheit A. Zugleich strahlt der Körper einen Theil der erregten Schwingungen wieder aus. Während der zweiten Periode findet keine Aufnahme, sondern nur eine Ausstrahlung statt. Die constante Helligkeit des auffallenden Lich-

tes sei J, die des ausgestrahlten zu irgend einer Zeit t sei i. Wir nehmen ferner an, dass die von dem Körper aufgenommene und in Licht verwandelte Energiemenge proportional der Helligkeit des auffallenden Lichtes ist, d. h. dass A eine Constante ist. Die Annahme, dass der aufgenommene Bruchtheil an Energie etwa dem Ueberschuss von J über i proportional sei, würde bei der Rechnung für die wahrgenommene Helligkeit zu nahe denselben Resultaten führen wie die angeführte, da die Energie des Phosphorescenzlichtes immer nur sehr klein gegenüber der des einfallenden ist, auch wenn man für erstere den Werth einsetzt, der der Ausstrahlung nach allen Richtungen entspricht, wie dies nöthig ist. (Eine Bestimmung ergab mir z. B., dass die Helligkeit des nach allen Seiten ausgestrahlten grünen Fluorescenzlichtes einer Fluoresceïnlösung, die 0,01 g Fluoresceïn in 625 g Wasser enthielt, sich zu dem grünen Theil des auffallenden Lichtes zwischen denselben Wellenlängen wie 1:300 verhielt.)

Ist ferner b eine Constante, der reciproke Werth der Zeit, in welcher der Körper die Lichtmenge Eins aussenden würde, wenn er auf der Helligkeit Eins erhalten würde, so gilt für die Periode der Belichtung die Differentialgleichung:

$$di = \{AJ - bi\}\, dt.$$

Bei der Integration erhält man:

$$i = \frac{1}{b}\{AJ - Ce^{-bt}\},$$

und für die Zeit der Verdunkelung:

$$di = -\, bi\, dt, \quad \text{also:} \quad i = C_1 e^{-bt},$$

wo C und C_1 sich aus den zum Beginn der Belichtung und Verdunkelung vorhandenen Intensitäten berechnen.

Für den Anfang ist $t = 0$ und $i = 0$, woraus $C = AJ$ und:

$$i = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-bt}).$$

Die erste Belichtung dauert bis $t = \tau$, woraus:

$$i_\tau = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-b\tau}).$$

Nun bleibt der Körper während der Zeit $t = \tau'$ unbelichtet und klingt deshalb bis zur nächsten Oeffnung zur Zeit $\tau + \tau'$ ab. Es ist:

$$i_{\tau+\tau'} = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-b\tau})\,e^{-b\tau'},$$

da bei Beginn der Belichtung die Intensität den oben gegebenen Werth hatte. Ganz ebenso ergibt sich für die Helligkeit bei der zweiten Belichtung:

$$i_{2\tau+\tau'} = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-b\tau})(1 + e^{-b\tau}e^{-b\tau'}).$$

Nun klingt der Körper wieder ab während der Zeit $t = \tau'$, bis zur zweiten Verdunkelung, wobei:

$$i_{2\tau+2\tau'} = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-b\tau})(1 + e^{-b\tau}e^{-b\tau'})\,e^{-b\tau'}.$$

Bei der $n$ten Belichtung ist:

$$i_{n\tau+(n-1)\tau'} = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-b\tau})\left[1 + e^{-b\tau}e^{-b\tau'} + e^{-2b\tau}e^{-2b\tau'} + e^{-3b\tau}e^{-3b\tau'}\right.$$
$$\left. + \ldots e^{-(n-1)b\tau}e^{-(n-1)b\tau'}\right] = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-b\tau})\frac{1 - e^{-nb\tau}e^{-nb\tau'}}{1 - e^{-b\tau}e^{-b\tau'}},$$

und bei der $n$ten Verdunkelung:

$$i_{n\tau+n\tau'} = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-b\tau})\left[1 + e^{-b\tau}e^{-b\tau'} + e^{-2b\tau}e^{-2b\tau'}\right.$$
$$\left. + \ldots e^{-(n-1)b\tau}e^{-(n-1)b\tau'}\right]e^{-b\tau'} = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-b\tau}).e^{-b\tau'}.\frac{1 - e^{-nb\tau}e^{-nb\tau'}}{1 - e^{-b\tau}e^{-b\tau'}}.$$

Hat die Scheibe hinlänglich lange rotirt, so wird $n = \infty$, und wir haben für die Helligkeiten am Schlusse irgend einer Belichtung:

$$\dot{i}_{n=\infty} = \frac{AJ}{b}\cdot\frac{1 - e^{-b\tau}}{1 - e^{-b\tau}e^{-b\tau'}},$$

am Schlusse irgend einer Verdunkelung:

$$i''_{n=\infty} = \frac{AJ}{b}\cdot\frac{(1 - e^{-b\tau})\,e^{-b\tau'}}{1 - e^{-b\tau}e^{-b\tau'}}.$$

Beobachten wir die Helligkeit i unseres phosphorescirenden Körpers zu einer Zeit δ nach dem Aufhören der Belichtung, so ist:

$$i = i_{n=\infty}\cdot e^{-b\delta} = \frac{AJ}{b}\cdot\frac{1 - e^{-b\tau}}{1 - e^{-b\tau}e^{-b\tau'}}\cdot e^{-b\delta}.$$

Wir würden mit dem Auge eine der eben entwickelten Grösse proportionale Helligkeit wahrnehmen, falls die zur

Zeit δ vorhandene Helligkeit längere Zeit anhielte. Während der Beobachtung, die so lange anhält, als die Oeffnung zwischen dem Auge und dem phosphorescirenden Körper vorbeigeht, klingt aber die Helligkeit allmählich ab. Ist die Zeit des Vorbeiganges μ, und beginnt dieselbe zur Zeit δ, wobei n so gross ist, dass ein stationärer Zustand eingetreten ist, so ist die mittlere Helligkeit:

$$\frac{i_{n=\infty}}{\mu}\int_{\delta}^{\delta+\mu} e^{-bx}\,dx = \frac{i_{n=\infty}}{b\mu}\,e^{-b\delta}\{1-e^{-b\mu}\}.$$

Nach dem Talbot'schen Gesetz (siehe die nächste Abhandlung) ist die von dem Auge wahrgenommene Helligkeit proportional einer Grösse, die wir erhalten, wenn wir die mittlere Helligkeit mit der Zeitdauer multipliciren; wir erhalten die in unserem Falle wahrgenommene Helligkeit proportional mit:

$$\frac{i_{n=\infty}\cdot e^{-b\delta}}{b}\{1-e^{-b\mu}\}$$

und es wird das wirklich beobachtete:

$$i = \frac{AJ}{b}\cdot(1-e^{-b\mu})\cdot\frac{1-e^{-b\tau}}{1-e^{-b\tau}\,e^{-b\tau'}}\cdot e^{-b\delta}.$$

Vergleicht man die Helligkeiten i_1 und i_2 bei zwei Umdrehungsgeschwindigkeiten, denen zwei Werthsysteme von τ, τ' und δ, nämlich τ_1, τ_1' und δ_1, μ_1, τ_2, τ_2' und δ_2, μ_2 entsprechen, so erhält man:

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{1-e^{-b\mu_2}}{1-e^{-b\mu_1}}\cdot\frac{1-e^{-b\tau_2}}{1-e^{-b(\tau_2+\tau_2')}}\cdot\frac{1-e^{-b(\tau_1+\tau_1')}}{1-e^{-b\tau_1}}\cdot e^{b(\delta_1-\delta_2)}.$$

Hieraus kann man b finden, wenn auch nur durch successive Annäherungen u. s. w. Einen speciellen Fall der Rechnung werden wir später geben.

Geht die durchbrochene Scheibe S_1 zwischen dem phosphorescirenden Körper und dem Beobachter vorbei, so empfängt derselbe nicht momentan die volle Intensität, indem erst nach einiger Zeit der gesammte von ersterem ausgehende Lichtkegel durchgelassen wird. Doch lässt sich der hierdurch entstehende Fehler dadurch, dass man den Abstand zwischen S_1 und dem leuchtenden Körper möglichst verkleinert, auf

einen sehr kleinen Betrag ca. 2—5 Proc. reduciren. Auch die Correction dafür, dass bei convergent auffallendem Licht nicht sogleich der Körper von der vollen einfallenden Lichtmenge getroffen wird, ist nur klein.

Im Unterschied zu der eben entwickelten Theorie hat Hr. Ed. Becquerel[1]) bei der Berechnung seiner schönen Messungen über die Intensität des Phosphorescenzlichtes nicht berücksichtigt, dass auch während der Belichtung eine Abgabe der Helligkeit stattfindet, dass die Maximalintensität nicht momentan erreicht wird, und dass, wenn auf der einen Seite bei einer grösseren Umdrehungsgeschwindigkeit das Licht früher beobachtet wird, andererseits auch die Zeit der Belichtung entsprechend herabgesetzt wird; endlich hat er dem physiologischen Factor nicht Rechnung getragen. Hr. Bequerel setzt einfach:

$$i_1 = i_0 e^{-a\delta_1}, \qquad i_2 = i_0 e^{-a\delta_2}, \qquad \frac{i_2}{i_1} = e^{a(\delta_1 - \delta_2)},$$

wobei sein a unserem b entspricht.

Es ist dann in Briggs'schen Logarithmen:

$$a = \frac{2{,}30259\,(\log i_2 - \log i_1)}{\delta_1 - \delta_2}.$$

Infolge eines Irrthums hat Hr. Becquerel den Factor 2,30259 bei seinen Rechnungen fortgelassen, obgleich er mit Briggs'schen und nicht mit natürlichen Logarithmen gerechnet hat. Es müssen also die von ihm gefundenen Werthe noch mit 2,30259 multiplicirt werden, um die seinen Formeln entsprechenden richtigen Grössen zu erhalten. Es ist ihm das Versehen wohl deshalb entgangen, weil er nur die Werthe von a aus den Beobachtungen berechnet, nicht aber umgekehrt wieder das Verhältniss der Intensitäten aus den gefundenen Mittelwerthen von a zur Vergleichung ermittelt hat.

Wir wollen zunächst die Grösse des Factors von $e^{+b(\delta_1 - \delta_2)}$ in dem Ausdruck von i_2/i_1 bei gegebenen Werthen von b berechnen. Wir bezeichnen den Factor mit q. Der Werth von q gibt an, um wie viel mal sich das nach der strengen Formel

1) Ed. Becquerel, La lumière. 1. p. 275. 1867.

berechnete Intensitätsverhältniss von demjenigen unterscheidet, das experimentell bestimmt ist und das nach Hrn. Becquerel's Formel zur Berechnung des Werthes von b gedient hat Als Einheit für die Zeiten und von $1/b$ ist $^1/_{1000}$ Secunde gewählt. Die Grössenordnung der Zeiten und von b sind solche, wie sie bei den Messungen von Hrn. Becquerel an Uranverbindungen vorkommen.

Die Scheibe des Becquerel'schen Phosphoroskops, das zu den meisten Messungen verwandt wurde, besass vier Oeffnungen in gleichen Abständen, die je einen Winkel von $22^1/_2{}^0$ umfassten. Es ist also:

$$\tau' = 3\tau, \quad \tau + \tau' = 4\tau, \quad \mu = \tau.$$

Die absoluten Zeiten τ ergeben sich aus den Angaben für die Umdrehungszahl der ersten Axe seines Räderwerkes und der Uebersetzungszahl 143 derselben.

Der Factor q nimmt dann folgende Gestalt:

$$q = \frac{(1 - e^{-b\tau_2})^2}{1 - e^{-4b\tau_2}} \cdot \frac{1 - e^{-4b\tau_1}}{(1 - e^{-b\tau_1})^2}$$

an und erhält die in der Tabelle gegebenen Werthe, wenn $\tau_1 \tau_2$ und b die angegebenen Werthe haben.

Werthe von q.

b	$\tau_1 = 0,5$ $\tau_2 = 1,0$	$\tau_1 = 1,0$ $\tau_2 = 2,0$	$\tau_1 = 2,0$ $\tau_2 = 3,0$
0,1	2,07	2,17	1,61
1,0	2,27	1,84	1,21
2,0	1,84	1,29	1,03

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass das nach der strengeren Formel berechnete Helligkeitsverhältniss eventuell das 2,3 fache des nach der Formel des Hrn. Becquerel berechneten werden kann.

4. Methode zur photometrischen Untersuchung des Phophorescenzlichtes.

Von den beiden Classen von Photometern, bei deren einen die Helligkeiten von aneinander stossenden Flächen, bei deren anderen aber die von Punkten verglichen werden, dürften entschieden die ersteren die genaueren Resultate geben. Sie sind aber dann nicht mehr anwendbar, wenn grössere gleichmässig erleuchtete Flächen, die verglichen werden sollen,

nicht zu Gebote stehen. In diesem Fall empfiehlt sich die Anwendung der zweiten Art von Apparaten, in der ihnen zunächst für astro-physikalische Zwecke von Zöllner[1]) gegebenen Form. Ich habe daher das Zöllner'sche Astrophotometer bei den Untersuchungen über die Helligkeit des Phosrescenzlichtes angewandt. Von phosphorescirenden Krystallen ist es ganz unmöglich, grössere durchaus gleichartige Stücke zu erhalten, ebenso ist es nicht möglich, von schwach phosphorescirenden Körpern grössere Flächen hinlänglich stark leuchtend zu erhalten, da man, um sie überhaupt zum hellen Leuchten zu bringen, sogar das Sonnenlicht durch Linsen auf sie concentriren muss.

Die Anordnung des Zöllner'schen Photometers ist bekanntlich im wesentlichen folgende: Ein Fernrohr enthält in seinem an dem Ocular gelegenen Theile eine planparallele Glasplatte, die unter einem Winkel von 45° gegen die Axe geneigt ist; diesem durchsichtigen Spiegel gegenüber ist das Rohr seitlich durchbrochen und trägt rechtwinklig aufgesetzt eine Röhre, die durch eine Platte mit einer feinen Oeffnung verschlossen ist, sodass ein Beobachter diese Oeffnung, wenn sie durch eine constante Lichtquelle beleuchtet wird, nach der Reflexion an der Platte wie einen Stern sieht; in dieser seitlichen Röhre befinden sich zwei Nicol'sche Prismen, ein festes und ein drehbares, dessen Drehung an einem getheilten Kreise abgelesen werden kann; durch diese Drehung kann der künstliche Stern beliebig abgeschwächt und die Abschwächung nach dem bekannten Cosinusquadratgesetze berechnet werden. Bei der Beobachtung wird das Fernrohr auf den leuchtenden Punkt gerichtet, dessen Intensität man bestimmen will und der künstliche Stern durch Drehung des Nicols dem beobachteten gleich gemacht. Um auch die Farbe des künstlichen Sterns beliebig ändern zu können, befindet sich vor dem vorderen drehbaren Nicol ein „Colorimeter", eine senkrecht zur Axe geschliffene Bergkrystallplatte und ein drittes Nicol, das gleichfalls drehbar ist, sodass dadurch die verschiedenen Farben erzeugt werden können.

Die Nulllage der Theilung bei den von mir benutzten

1) F. Zöllner, Allgemeine Photometrie des Himmels. 1861.

Apparat war so gewählt, dass die beobachteten Intensitäten J proportional sind den Quadraten der Sinus der Ablesungswinkel α, also:

$$J = \text{Const.} \sin^2 \alpha.$$

Das Zöllner'sche Photometer gibt, falls es von einem geübten Beobachter benutzt wird und die Zahl der von beiden Seiten her ausgeführten Beobachtungen nicht zu klein ist, sehr befriedigende Resultate. Das von mir benutzte vorzügliche Exemplar gehört der Kgl. Sternwarte zu Leipzig. Dem Director derselben Hrn. Prof. Dr. Bruns sage ich für die gütige Ueberlassung desselben meinen besten Dank.

Die zu den Messungen benutzte Anordnung gibt die Fig. 11 wieder.

E ist die Lichtquelle; die von ihr ausgehenden Strahlen durchsetzen einen Alauntrog *A* und fallen dann auf die Oeffnung des Phosphoroskopes *P*. *S* ist ein Schirm mit einer Oeffnung, die der Oeffnung a_2 (p. 453) entspricht. Vor dieselbe können Blendgläser gesetzt werden. Da in dem Zöllner'schen Photometer nur leuchtende Punkte verglichen werden können, so wurde unmittelbar auf die phosphorescirenden Körper nach der Seite des Beobachters hin ein Stanniolblatt mit einer ca. 0,2 mm grossen Oeffnung gelegt, deren Abstand von der Oeffnung der rotirenden Scheibe ca. 3 mm betrug. Die von dieser ausgehenden Strahlen wurden dann durch die Linie *L* parallel gemacht. Von ihnen erzeugte die Objectivlinse des Photometers ein punktförmiges Bild, das mit dem von der Vergleichslampe *V* herrührenden Stern verglichen wurde, indem man beide durch das Ocular *o* betrachtete. Das mit dem Zöllner'schen Apparat verbundene Colorimeter gestattete, die Farbe des Vergleichssternes ganz oder doch sehr nahe gleich der des Phosphorescenzlichts zu machen.

Bei den Beobachtungen wurde bei einer bestimmten Belastung des Phosphoroskops stets eine Reihe von Ablesungen (7—11) angestellt, aus denen dann das Mittel genommen wurde; dann wurde die Zahl der Umdrehungen ermittelt, indem man die Zeit für eine oder mehrere Umdrehungen des ersten Rades mittelst eines Chronoskops bestimmte; die Zahl seiner

Umdrehungen in der Secunde mit 1000 multiplicirt ergab dieselbe Zahl für die letzte Axe.

Zunächst wurden stets die Messungen bei einer mittleren Geschwindigkeit, der eine mittlere Helligkeit entsprach, angestellt, der sich dann die anderen anreihten; in der Mitte der ganzen Reihe und am Schluss wurde wieder bei der Anfangsgeschwindigkeit gemessen, um sich von der Constanz der Lichtquelle zu überzeugen.

Stieg bei der Steigerung der Umdrehungsgeschwindigkeiten die Helligkeit des Phosphorescenzlichts so sehr, dass es mehr als halb so stark wurde als das der Vergleichsquelle, also die abgelesenen Winkel 45° überstiegen, wobei die Genauigkeit der Methode sehr leidet, so wurden Blendgläser eingesetzt, und bei der Geschwindigkeit, wo dies eben nöthig war, zwei Messungen angestellt, eine ohne und eine mit Blendglas, um die sämmtlichen gewonnenen Zahlen vergleichbar zu machen.

Setzt man vor das Objectiv des Photometers einen Prismensatz, so kann man dasselbe, wie ich mich überzeugt habe, auch sehr gut als Spectrophotometer benutzen; man gibt dann stets dem künstlichen Stern die Farbe, welche der zu messenden Spectralfarbe entspricht und schneidet diese durch eine Blende aus dem gesammten Spectrum aus.

III. *Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz II. Abhandlung. Gültigkeit des Talbot'schen Gesetzes; von E. Wiedemann und J. B. Messerschmitt.*

(Hierzu Taf. III Fig. 12—14.)

Bei einer grossen Anzahl optischer Untersuchungen, so bei der Messung der Intensität des Phosphorescenzlichtes haben wir es mit Erscheinungen zu thun, bei denen die Intensität des Lichtes eine wechselnde ist. In dem Phosphoroskop wird der leuchtende Körper nur von Zeit zu Zeit sichtbar und während seiner Sichtbarkeit sinkt seine Hellig-

keit von einem grössten Werthe zu einem kleinsten. Es fragt sich, welche Helligkeit wird von dem Auge wahrgenommen, wenn die Dauer der Sichtbarkeit und Nichtsichtbarkeit hinlänglich klein geworden ist.

In den bisher in dieser Richtung angestellten mannigfachen Versuchen wurden rotirende Scheiben mit weissen und schwarzen Sectoren verwendet. Im Allgemeinen hat sich dabei der von Talbot[1]) aufgestellte Satz bestätigt, den Hr. H. v. Helmholtz[2]) in der folgenden Fassung gibt:

„Wenn eine Stelle der Netzhaut von periodisch veränderlichem und regelmässig in derselben Weise wiederkehrendem Lichte getroffen wird, und die Dauer der Periode hinreichend kurz ist, so entsteht ein continuirlicher Eindruck, der dem gleich ist, welcher entstehen würde, wenn das während einer jeden Periode eintreffende Licht gleichmässig über die ganze Dauer der Periode vertheilt würde.“

Abweichungen von diesem Satze, wenn auch nicht sehr grosse, haben Hr. Brücke[3]) und Hr. Fick[4]) constatirt.

Da für das Studium der Phosphorescenzerscheinungen das Verhalten bei sehr zahlreichen und kurz dauernden Reizen erforderlich war, so haben wir eine Reihe neuer Messungen angestellt.

Zu denselben diente das früher beschriebene Phosphoroskop; auf die letzte Axe wurde eine einzige in passender Weise mit Löchern versehene Scheibe aufgesetzt. Die Versuche wurden in zwei Richtungen unternommen. Bei der einen wechselte Licht von einer bestimmten constanten Maximalstärke mit vollkommener Dunkelheit, bei der anderen nahm die Helligkeit von einem bestimmten Maximalwerthe bis Null ab, blieb dann einige Zeit Null, erhielt dann sogleich den Maximalwerth etc., resp. stieg von Null bis zu einem Maximalwerth an um dann plötzlich auf Null zu sinken.

Zu den Messungen wurden zwei verschiedene Versuchsanordnungen getroffen.

---

1) Talbot, Phil. Mag. (3) 5. p. 321. 1834.

2) H. v. Helmholtz, Handbuch der physiolog. Optik. p. 339. 1867.

3) Brücke, Moleschot's Untersuchungen. 9. p 367. 1834.

4) Fick, Du Bois Archiv p. 739. 1863.

1) Der zu den ersten Versuchen dienende Apparat und die dabei erhaltenen Resultate sind folgende:

Eine Gasflamme (G) (Fig. 12) sandte ihr Licht mittelst eines Spiegels S_1 durch das Phosphoroskop P auf den Spalt σ eines Glan'schen Spectralphotometers SP, welches durch Herausnahme des dispergirenden Prismas in ein gewöhnliches Photometer verwandelt worden war. Von derselben Flamme kam durch Spiegelung an einen zweiten Spiegel S_2 directes Licht auf das Vergleichsprisma des Photometers. Im Brennpunkte des Photometerfernrohres war ein Diaphragma mit kleiner Oeffnung angebracht, um nur kleine Lichtflächen mit einander vergleichen zu müssen. Ausserdem war das Ocular zur genaueren Fixirung und zur Vermeidung etwaiger Parallaxe durch ein Papier mit einer Oeffnung von der Grösse eines Nadelstiches abgeblendet. Selbstverständlich war dafür gesorgt, dass durch Schirme alles unnöthige Licht abgehalten ward und so das Auge für Lichteindrücke möglichst empfindlich war.

Wir benutzten hauptsächlich zwei Scheiben im Phosphoroskope. Bei der einen waren zwei Löcher von je 90^0 Breite einander gegenüber angebracht, bei der anderen acht (symmetrisch vertheilt) von je $22^1/_2{}^0$ Breite, sodass also bei beiden Scheiben die Länge der Gesammtbelichtung und Nichtbelichtung gleich waren. Es war nun ganz gleichgültig, ob man den Apparat schnell gehen liess oder langsam, d. h. ob man die Lichteindrücke $^1/_{50}{}^s$ dauern liess oder kürzer — bis $^1/_{1200}{}^s$ — stets blieb die Helligkeit gleich, und zwar war sie fünfzig Procent der ursprünglichen. Das Resultat änderte sich auch nicht, wenn man das Licht durch Rauchgläser stark schwächte.

Die Tabelle enthält einige beobachtete Zahlen:

	zwei Oeffnungen		acht Oeffnungen	
Umdrehungen der Scheibe in 1 s	40	140	40	140
Dauer der Verdunkelung in 0,001 Sec.	12,500	3,572	3,125	0,893
beobachtete Helligkeit	0,50	0,49	0,50	0,55
beobachtete Helligkeit nach Abschwächung des einfallenden Lichtes um 50 Proc.	0,49	0,50	—	—

Hierbei ist stets die Helligkeit bei ruhender Scheibe gleich Eins gesetzt. Die Beobachtungen sind Mittelwerthe aus sechs bis zehn Einstellungen. Die Abweichungen liegen vollständig innerhalb der Beobachtungsfehler.

Eine weitere Bestätigung liefert folgender Versuch.

Stellte man für eine gewisse Umdrehungsgeschwindigkeit der Phosphoroskopscheibe das Photometer auf Gleichheit ein und variirte die Geschwindigkeit der rotirenden Scheibe von 10 Umdrehungen bis ca. 200, so zeigte sich keine Veränderung der Helligkeit.

Aehnliche Resultate lieferte eine Scheibe mit vier Löchern von je $22^1/_2{}^0$ Oeffnung.

Hieraus geht hervor, dass auch für directes Licht die Beobachtung vollständig den Satz von Talbot bestätigt. Eine Erklärung der von Hrn. Brücke und Hrn. Fick beobachteten Abweichungen möchte vielleicht darin zu suchen sein, dass wir bei Scheiben unser vollständiges Augenmerk nicht auf einen einzelnen Punkt richten, sondern immer grössere Flächen überblicken, sodass auch die Netzhaut in ganz anderer Weise gereizt wird, als wenn man nur einen Punkt oder eine sehr kleine Fläche betrachtet. Bei unseren Versuchen wurde durch Blenden am Fernrohr genügend Sorge getragen, dass nur kleine Theile der Netzhaut getroffen wurden und dadurch war jedenfalls eine grosse Sicherheit in der Beurtheilung etwaiger Helligkeitsveränderungen gegeben.

2) Bei der zweiten Versuchsreihe wurde folgender Apparat, Fig. 13, verwendet.

Eine Petroleumlampe II mit Flachbrenner, die ein mit einer Oeffnung von 10 mm versehener 92 mm weiter Blechcylinder umgab, diente als Lichtquelle. Eine im Abstand von 390 mm aufgestellte Linse L entwarf im Abstand von 17 mm ein Bild der Flamme auf eine feine Oeffnung ω von 0,3 mm Durchmesser. Diese selbst befand sich im Brennpunkte der Objectivlinse L_1 eines Ablesefernrohres von 40 mm Oeffnung. Aus dieser trat dann ein paralleles Strahlenbündel von einem entsprechenden Durchmesser, das an allen Stellen gleiche Helligkeit besass. Hätte man die Lampe direct vor die Oeffnung ω gesetzt, so wäre dies nicht der Fall gewesen, in-

dem die oberen Theile der Linse Strahlen, die von unteren Theilen der Flamme ausgegangen, durchsetzt hätten und umgekehrt. Dies parallele Strahlenbündel fiel auf das Phosphoroskop *P* und dann auf einen Spalt σ von 1,5 mm Breite. Die Objectivlinse des Zöllner'schen Photometers *Z* vereinigte die parallelen Strahlen zu einem Bilde der Oeffnung ω, das dann auf seine Helligkeit untersucht wurde. Ein Schirm *S* mit Blendgläsern diente dazu das fremde Licht möglichst vollkommen abzuhalten und das dem Apparat durchsetzende passend zu schwächen.

Lässt man Scheiben rotiren, die mit Oeffnungen versehen sind, deren Begrenzung zur Axe concentrische Kreise und Stücke von Radien, die senkrecht auf ihnen stehen, sind, so muss man dieselben Resultate wie bei der vorigen Anordnung erhalten. Hat man aber Scheiben, wie sie die Fig. 14 zeigt, so ändert sich bei ihrem Vorbeigang an dem Spalt der Querschnitt des hindurchgehenden Strahlenbündels und daher variirt auch die Helligkeit des leuchtenden Punktes, und zwar je nach den Begrenzungscurven in ganz bestimmter Weise. Störend machen sich bei diesen Messungen Beugungserscheinungen geltend, deren Einfluss sich indess durch passendes Abschwächen des Lichtes durch Rauchgläser sehr vermindern lässt. Mit dieser Versuchsanordnung wurden zwei Beobachtungsreihen angestellt, erstens mit Scheiben wie die früheren, zweitens mit keilförmig ausgeschnittenen (Fig. 14).

a) Zuerst wurde eine Scheibe (A) mit acht gleichen Oeffnungen von je $22^1/_2{}^0$ Oeffnung und dann eine (B) mit zwei Oeffnungen von je 90^0 benutzt. Hierbei wurde immer zunächst die Helligkeit des directen Lichtes bei stillstehender Scheibe, dann die bei rotirender Scheibe und zuletzt wieder die des directen Lichtes zur Controlle für die Constanz der Lichtquellen gemessen; hierauf die Geschwindigkeit, mit welcher die Scheibe rotirte, bestimmt.

Beide Scheiben ergeben für die Helligkeit bei rotirenden Scheiben 0,48 von der bei ruhender nahe übereinstimmend, theoretisch sollte man 0,50 erhalten. Die Beobachtungen erlauben keine so grosse Genauigkeit, dass man nicht Fehler von der angegebenen Grösse beginge.

Scheibe A.			Scheibe B.		
Zahl der Unterbrechungen in 1 Sec.	Zeit der Unterbrechungen in 0,001 Sec.	Gemessene Helligkeit	Zahl der Unterbrechungen in 1 Sec.	Zeit der Unterbrechungen in 0,001 Sec.	Gemessene Helligkeit
533	1,8760	0,510	175	5,7143	0,464
867	1,1534	465	286	3,4965	471
1778	0,5624	480	400	2,5000	470
		0,485 ± 0,013	467	2,1413	491
					0,474 ± 0,006

b) Ferner wurde eine Scheibe construirt, welche vier Oeffnungen von je 45° Länge besass, bei denen die Helligkeit von einem Maximalwerth bis Null fast linear abfiel (s. oben). Die Grösse der Oeffnungen wurde in der Weise bestimmt, dass Papierstücke von der Grösse und Gestalt der Oeffnungen und ebenso ein Papierring von gleicher Stärke gewogen wurden. Es ergab sich hieraus die Oeffnung zu fast 0,25 der Gesammtfläche des Ringes, der zwischen den gleichen concentrirten Kreisen gelegen war

Man stellte diese Scheibe nun entweder so auf, dass die Spitze bei der Rotation der breiten Stelle folgte, dann nahm die Helligkeit von einem Maximum bis 0 ab, oder so, dass die Spitze voran ging, dann wuchs die Helligkeit von Null bis zu einem Maximum. Es ergab sich:

Spitze folgt; Abnehmende Helligkeit			Spitze voran; Zunehmende Helligkeit		
Unterbrechungen in 1 Sec.	Zeit der Unterbrechungen in 0,001 Sec.	Helligkeit	Unterbrechungen in 1 Sec.	Zeit der Unterbrechungen in 0,001 Sec.	Helligkeit
222	4,5045	0,221	222	4,5054	0,234
222	4,5045	249	267	3,7453	254
235	4,2553	218	267	3,7453	225
250	4,0000	231	572	1,7483	265
250	4,0000	254	572	1,7483	219
444	2,2523	226	593	1,6863	238
545	1,8349	256			0,239 ± 0,007
593	1,6863	252			
		0,238 ± 0,006			

Beide Scheiben ergaben also 0,24, bestätigen somit das Talbot'sche Gesetz.

Das Talbot'sche Gesetz kann also zur Berechnung der Beobachtungen mit dem Phosphoroskop angewandt werden.

IV. *Ueber die Brechungsexponenten der Metalle; von A. Kundt.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin vom 16. Febr. 1888; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die einfachste und zugleich zuverlässigste Methode zur Bestimmung der Brechungsexponenten, d. h. der relativen Lichtgeschwindigkeiten der durchsichtigen Körper, ist diejenige der prismatischen Ablenkung. Selbst für stark absorbirende, intensiv färbende Stoffe, welche erhebliche anomale Dispersion in einzelnen Theilen des Spectrums zeigen, hat sich dieselbe bei geeigneter Form der Prismen noch brauchbar erwiesen. Ein Versuch, die prismatische Ablenkung des Lichtes in den Metallen zu untersuchen, ist bisher wohl nicht gemacht worden, da die Metalle schon in verhältnissmässig sehr dünnen Schichten völlig undurchsichtig sind. Man hat sich daher bemüht, auf anderem Wege Aufschluss über die Geschwindigkeit des Lichtes in denselben zu erhalten. Speciell für Silber hat Hr. Quincke aus verschiedenen Interferenzerscheinungen, und Hr. Wernicke aus Messungen über die Absorption des Lichtes den Brechungsexponenten berechnet. Die von Hrn. Quincke nach verschiedenen Methoden gefundenen Exponenten sind theils kleiner als Eins, theils sehr gross; Hr. Wernicke findet für Silber ungefähr den Werth 3 bis 5. Hr. Voigt berechnet dagegen aus den Wernicke'schen Beobachtungen den Exponenten des Silbers zu ungefähr $^1/_4$.[1])

1) Vgl. bezüglich der Beobachtungen der Herren Quincke und Wernicke: Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 104. 1884 u. Wied. Ann. **25.** p. 95. 1885.

Sodann hat Beer[1]) nach der Cauchy'schen und Hr. Voigt nach der von ihm aufgestellten Theorie aus Beobachtungen über die Reflexion an Metallen die Geschwindigkeit des Lichtes in denselben abgeleitet. Nach beiden Theorien ist zwar für die Metalle das Snellius'sche Brechungsgesetz nicht gültig, es soll mit dem Wort „Brechungsexponent" aber auch hier noch bezeichnet werden das Verhältniss der Geschwindigkeit im Vacuum zu derjenigen im Metall. Die von Beer und Voigt berechneten Werthe stimmen im allgemeinen überein. Beide finden den Exponenten für Silber und Gold kleiner als Eins, für Kupfer ungefähr gleich Eins und für die anderen Metalle Werthe grösser als Eins.

Eine längere Beschäftigung mit dem optischen Verhalten sehr dünner Metallschichten veranlasste mich, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, sehr spitze, noch hinreichend durchsichtige Prismen von Metall anzufertigen und in ihnen die prismatische Ablenkung zu beobachten, um so vielleicht auf möglichst directem Wege zur Kenntniss der Lichtgeschwindigkeit zu kommen. Es ist mir in der That gelungen, solche Metallprismen herzustellen und mit denselben für sieben Metalle nicht nur die mittleren Brechungsexponenten, sondern für sechs auch noch den Sinn und ungefähren Betrag der Dispersion zu bestimmen. Ich glaube, dass die Messungen mit besseren optischen Instrumenten, als sie mir zur Verfügung standen, und mit der nöthigen Ausdauer noch erheblich genauer ausgeführt werden könnten, als ich sie bisher machte. Wenn ich trotzdem schon jetzt meine Arbeit vorläufig abschliesse, so mag das seine Entschuldigung darin finden, dass dieselbe bereits einen Zeitraum von zwei Jahren umfasst, dass die geringe Zahl von brauchbaren Prismen, welche im Nachstehenden aufgeführt sind, aus mindestens 2000 hergestellten ausgelesen werden mussten, dass endlich nicht viel weniger als 2000 Proben gemacht wurden, bis ich es lernte, das platinirte Glas, auf welchem die Prismen electrolytisch niedergeschlagen wurden, in einer solchen Vollkommenheit zu erhalten, als es für den vorliegenden Zweck nöthig war.

1) Beer, Pogg. Ann. **92.** p. 402. 1854.

Ich gebe im Nachstehenden zunächst eine kurze Beschreibung der Anfertigung der Prismen, alsdann die Beobachtungsmethode und die Beobachtungen nebst einer kurzen Discussion derselben. Daran schliessen sich einige Bestimmungen der Brechungsexponenten von Metalloxyden. Dann folgt eine Vergleichung meiner Resultate mit den von Beer und Voigt berechneten Werthen.

Den Schluss bilden einige Betrachtungen, zu welchen meine Resultate ungezwungen auffordern. Es zeigt sich nämlich, dass die Geschwindigkeit des Lichtes in den Metallen in naher Beziehung steht zu dem Leitungsvermögen derselben für Electricität und Wärme. Die Metalle ordnen sich bezüglich der Lichtgeschwindigkeit in dieselbe Reihe, wie bezüglich ihres Leitungsvermögens für Electricität und Wärme. Um eine zuverlässige, endgültige Relation aufzustellen, genügt weder der Umfang, noch die Genauigkeit meiner Beobachtungen. Wenn ich trotzdem wage, an jene allgemeine Beziehung weitergehende Schlüsse zu knüpfen, so ist mein Zweck hauptsächlich, den Ausblick auf fernere Untersuchungen zu eröffnen.

Herstellung der Prismen.

Der grösste Theil der Prismen wurde electrolytisch auf platinirtem Glas niedergeschlagen. Bei Beginn meiner Untersuchung standen mir zwei Sorten von solchem Glas zur Verfügung, nämlich einige Stücke französischen Platinglases, entnommen von einem Apparat des Hrn. König in Paris, und einige Stücke, welche Hr. Dr. Lohmann in Berlin für mich platinirt hatte. Nur ein kleiner Theil des Vorrathes hatte hinreichend ebene Flächen. Es ist ferner die Platinschicht auf diesen Gläsern wohl cohärent, aber, wie man mit dem Mikroskop erkennt, sehr wenig gleichmässig. Letzteres ist gleichgültig, wenn es sich einfach darum handelt, andere Metalle in grösserer Schicht auf dem Platin niederzuschlagen, die Inhomogenität der Platinschicht war aber bei Anfertigung der Prismen sehr störend.

Da der vorhandene Vorrath bald verbraucht war, und weder aus Paris noch von Hrn. Lohmann weiteres Material

erhältlich war, blieb mir nichts anderes übrig, als das platinirte Glas selbst herzustellen. Nach langem Bemühen ist es mir gelungen, eine Zusammensetzung der Platinirungsflüssigkeit zu finden, welche ein Einbrennen bei kaum beginnender Rothgluth erlaubt, sodass die Platten völlig eben bleiben. Die Platinschicht ist überdies so vollständig gleichmässig, dass selbst bei stärkerer Vergrösserung unter dem Mikroskop keine Inhomogenitäten erkenntlich sind. Das verwendete Spiegelglas war etwa 6 mm dick. Das Einbrennen der Platinschicht erfolgte in einem kleinen Muffelofen. Auf das Verfahren im speciellen hier einzugehen, ist unnöthig; ich werde dasselbe an einer anderen Stelle beschreiben. Die Metallprismen wurden auf dem Platinglas in folgender Weise hergestellt: Auf einen etwa 3 cm breiten Streifen des Glases, das horizontal liegt, stellt man vertical eine ebenso breite Electrode aus dem niederzuschlagenden Metall, indess so, dass kein metallischer Contact vorhanden ist. In die Winkel zwischen Glas und Metall wird eine capillare Schicht der Zersetzungsflüssigkeit gebracht und durch einen Strom von passender Stärke electrolysirt. Es schlägt sich ein Doppelkeil von Metall nieder, dessen grösste Dicke direct an dem aufgesetzten Metall liegt. Ob die Flächen des Doppelkeils einigermassen eben, oder ob sie stark concav oder convex sind, hängt von so vielen variablen Umständen ab, dass man fast ganz dem Zufall preisgegeben ist. Brauchbar sind nur Doppelkeile, bei denen die Flächen wenigstens so weit eben sind, dass dieselben ein feines Fadenkreuz bei Betrachtung mit einem Fernrohr, welches mit einem Gauss'schen Ocular versehen ist, noch scharf spiegeln. Oft mussten fünfzig, nicht selten noch viel mehr Prismen niedergeschlagen werden, bis ein einigermassen brauchbares erhalten wurde. Im Anfang, als ich die dünnen, nur $1^1/_2$—2 mm dicken Pariser und Berliner Gläser anwandte, wurden meist nicht Doppelprismen, sondern einfache in der Weise angefertigt, dass die Metallelectrode vertical in das electrolytische Bad tauchte und horizontal gegen dieselbe das Platinglas gebracht war. Es schlägt sich dann aus der capillaren Flüssigkeitsschicht zwischen Metall und Glas auf letz-

terem ein einziger hart an der Kante des Glases liegender Keil nieder. Bei Silber wurden die Prismen nicht blos electrolytisch, sondern auch auf chemischem Wege durch Reduction hergestellt. Hr. Quincke hat zuerst gezeigt, wie man aus einer Silberlösung keilförmige Silberschichten erhält, wenn man die zu versilbernde Glasplatte auf ein Glasrohr von geeignetem Durchmesser legt. Es hat sich dann später herausgestellt, dass die so erhaltenen Silberkeile von der Mitte aus nicht stetig an Dicke zunehmen, sondern dass die Dicke periodisch wächst. Aus sehr vielen, nach der Quincke'schen Methode hergestellten Keilen kann man aber zuweilen einzelne auslesen, bei denen wenigstens auf eine kleine Strecke die Dicke continuirlich wächst, und die Grenzfläche nahezu eine Ebene ist. Solche kleine Stücke wurden durch Wegwischen des übrigen Silbers isolirt und benutzt. Als Kriterium für die Ebenheit der Flächen diente wieder die Reflexion eines feinen Fadenkreuzes. Für Platin musste, da ich keine guten electrolytischen Abscheidungen erhielt, zu einer anderen Methode gegriffen werden. Es ist bekannt, dass ein Platindraht, welcher durch einen Strom zum Glühen gebracht wird, zerstäubt. Bringt man eine Glasplatte in die Nähe, so setzt sich die zerstäubte Materie auf dieser ab. Zur Herstellung von Prismen durch Zerstäubung wurde nun ein 0,015 mm dicke, 6 mm breites und etwa 45 mm langes Platinblech mit den Seitenflächen vertical dicht über einer Glasplatte, die horizontal lag, ausgespannt. Wird das Blech durch einen Strom fast zur Weissgluth erhitzt, so zerstäubt es stark, und es bildet sich auf dem Glas ein Doppelprisma, welches aus einem Gemenge von Platinoxyd und Platin besteht. Die von dem Blech fortgeschleuderten sehr heissen Platintheilchen scheinen sich wenigstens zum Theil in der Atmosphäre zu oxydiren. Andererseits wird Platinoxyd schon bei ganz geringem Erwärmen zu Platin reducirt. Die Doppelprismen, aus dem Gemisch von Platin und Oxyd bestehend, konnten daher leicht in solche von reinem Platin durch Erwärmen übergeführt werden.

Endlich wurde noch versucht, Doppelprismen der Metalle durch Zerstäuben einer Kathode im Vacuum herzu-

stellen. Parallel einem Metalldraht, der als Kathode im Vacuum durch einen starken Inductionsstrom zum Glühen kommt, wird eine Glasplatte möglichst nahe aufgestellt. Es bildet sich ebenso wie unter dem galvanisch glühenden Platinblech ein Doppelkeil von dem zerstäubten Metall. Für die unten gegebenen definitiven Versuche sind aber solche Prismen nicht benutzt; ich gebe nur beiläufig einige mit denselben erhaltene Zahlen.

Beobachtungsmethode und Resultate.

Für die in der beschriebenen Weise erhaltenen Metallprismen von sehr spitzen Winkeln sind nun wie für gewöhnliche Prismen unter Annahme des Snellius'schen Brechungsgesetzes, durch Beobachtung der Winkel und der Ablenkungen, die Brechungsexponenten bestimmt. Dass die so erhaltenen Werthe wirklich den Lichtgeschwindigkeiten in den Metallen reciprok sind, wird weiter unten discutirt.

Ist der Einfallswinkel eines Lichtstrahles auf ein durchsichtiges Prisma vom Brechungsexponent n, für welches das Snellius'sche Brechungsgesetz gilt, i, der Prismenwinkel δ, und die Ablenkung, welche der Strahl nach dem Austritt aus dem Prisma gegen seine ursprünglice Richtung erfahren hat, gleich α, so ist:

$$n = \frac{\sin(\alpha + \delta - i) + \cos\delta \cdot \sin i}{\sin\delta \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n^2}}}.$$

Sind α und δ, wie es bei den benutzten Metallprismen immer der Fall war, sehr klein, hält man ferner i immer so klein, dass $\cos^2 i$ gleich 1 gesetzt werden kann, so wird:

$$n = \frac{\alpha + \delta}{\delta}.$$

Bei Prismen von sehr kleinem brechendem Winkel ist also die Ablenkung der Strahlen für kleine Einfallswinkel unabhängig von diesen.

Hat man, wie bei den meisten der nachfolgenden Versuche, ein Doppelprisma, dessen beide Prismen infolge der Art der Herstellung immer nahezu die gleichen, sehr kleinen,

brechenden Winkel haben, so gilt, wie leicht ersichtlich, die obige Formel, wenn unter α und δ die Summen der Ablenkungen und der brechenden Winkel verstanden werden. Die Ablenkung ist in der obigen Formel positiv gerechnet, wenn das durch das Prisma gegangene Lichtbündel nach der dickeren Seite des Prismas zu abgelenkt ist, also negativ, wenn die Brechung nach der Schneide des Prismas zu erfolgt.

Nach der angegebenen Formel ist es nicht nöthig, die Winkel und Ablenkungen in genauem Bogenmaass, d. h. in Minuten und Secunden zu kennen, es genügt, dieselben in einem willkürlichen Winkelmaass zu bestimmen. Für diese Bestimmungen diente ein grosses Meyerstein'sches Spectrometer. Das Instrument ist mit Ablesemikroskopen versehen; ein Theilstrich der Trommel dieser Mikroskope beträgt 1,946″. Da die zu messenden Winkel sehr klein sind, so ist es nicht erforderlich, Ablesungen auf dem Theilkreis selbst zu machen, es genügen die Trommelablesungen. Die Werthe für α und δ sind in den folgenden Tabellen daher auch nur in Trommeltheilen, also nahezu in Doppelsecunden angegeben. Die Glasplatte, auf welcher sich die kleinen Metallprismen befanden, war für die Beobachtungen auf dem Tischchen des Spectrometers in geeigneter Weise festgekittet. Vor derselben befand sich eine Abblendevorrichtung mit Schiebern, welche bei einfachen Prismen entweder das Prisma oder eine daneben befindliche Stelle des Glases, bei Doppelprismen nacheinander das eine und andere Prisma frei liess.

Die brechenden Winkel, bei Doppelprismen die Summe der beiden einzelnen, wurden in gewohnter Weise durch Spiegelung von Fäden mit einem Gauss'schen Ocular bestimmt; die Ablenkungen durch Einstellung eines feinen Fadenkreuzes auf das Spaltbild. Bei beiden Bestimmungen stand die Platte mit den Prismen fest, und wurde der Theilkreis mit dem Beobachtungsfernrohr gedreht. Die Seitenflächen der Glasplatte müssen völlig eben sein, ob dieselben eine kleine Neigung zu einander haben, ist, wie leicht ersichtlich, gleichgültig. Nach der obigen Formel genügt es, die Glasplatte mit den Prismen nach dem Augenmaass senkrecht zu den einfallenden Strahlen zu stellen; gewöhnlich wurde indess

die senkrechte Stellung durch Spiegelung controlirt. Da die Prismenflächen sehr klein sind, — Breite derselben 2—3 mm, Höhe etwa 10 mm —, so sind die in das Objectiv gelangenden Strahlenbündel sehr dünn; dadurch wird die Einstellung des Oculars des Beobachtungsfernrohres in die richtige Brennebene erschwert. Dazu kommt, dass das Spaltbild infolge des Durchganges des Lichtes durch die schmalen Prismen nie scharf ist, sondern durch Beugung verwaschene Ränder hat. Um die gefährlichen, aus ungenügender Justirung des Beobachtungsfernrohres resultirenden Fehler zu beseitigen, wurden jedesmal besondere Controlbeobachtungen angestellt, mit Hülfe deren das Fernrohr genau eingestellt werden konnte. Auf die Einzelheiten des Verfahrens hier einzugehen, unterlasse ich.

Die Ablenkung wurde zunächst immer für weisses Licht — Lampe, Sonne oder electrische Lampe — bestimmt. Trotzdem bei einigen der Metalle, wie sich nachstehend ergibt, die Dispersion sehr gross ist, konnte wegen der geringen Prismenwinkel eine Ablenkung für weisses Licht doch ganz gut ermittelt werden. Es entspricht der beobachtete Werth demjenigen der mittleren Strahlen des Spectrums. Dann wurde die Ablenkung für rothes und blaues Licht bestimmt. Hierbei wurde stets entweder die Sonne oder electrisches Licht benutzt. Für die Beobachtungen im Roth gingen die Strahlen je nach der Helligkeit der Lichtquelle und der Durchsichtigkeit der Prismen durch 1 bis 4 rothe Gläser; für die Beobachtungen im Blau durch ein blaues Glas und ein Gefäss mit mehr oder minder concentrirter Lösung von Kupferoxydammoniak. Da nicht immer die gleiche Anzahl von Gläsern und die gleiche Concentration der absorbirenden Flüssigkeit benutzt werden konnte, ist auch die mittlere Wellenlänge des benutzten rothen und blauen Lichtes nicht bei allen Versuchen die gleiche, mithin sind die Dispersionsbeobachtungen nicht bei allen Prismen genau unter sich vergleichbar. Ungefähr dürfte in den meisten Versuchen das Maximum des rothen Lichtes der Linie C und das des blauen G des Sonnenspectrums entsprechen. Die für die einzelnen Prismen in den nachfolgenden Beobachtungen gegebenen Winkel und Ab-

lenkungswerthe sind jedesmal die Mittel aus einer grösseren Anzahl von Einstellungen. Es wurden immer zehn Einstellungen gemacht, und das Mittel aus diesen Werthen galt als eine Winkel- oder Ablenkungsbestimmung. Für die meisten der Prismen ist eine Anzahl solcher Bestimmungen gemacht; die Tabelle enthält für ein jedes nur das Gesammtmittel. Die Fehlergrenze geht aus den Abweichungen, welche die einzelnen Prismen für n zeigen, genügend hervor; es scheint nicht nöthig, hier die Genauigkeitsgrenze weiter zu discutiren. Bemerkt mag werden, dass der Hauptfehler darin liegt, dass die Prismenflächen selten völlig eben sind. Alle Einstellungen habe ich immer selbst gemacht, die Ablesungen am Mikroskop machte und notirte ein Assistent, ohne den Werth der einzelnen Ablenkungen zu nennen.

Ich möchte nicht unterlassen, hier dankend die Herren zu erwähnen, welche mir bei den Messungen behülflich waren. Anfangs machte Hr. Dr. L. Arons die Ablesungen, dann Hr. Dr. C. Schmidt, schliesslich Hr. Dr. O. Wiener. Letzterer hat mich auch bei Herstellung der Prismen unterstützt und einige Controlwinkelmessungen, wie weiter unten angegeben ist, ausgeführt.

Silber.

Nr.	δ	α roth	α weiss	α blau	n roth	n weiss	n blau	
1	5,58	—	− 4,37	—	—	0,22	—	[1])
2	9,68	—	− 7,71	—	—	0,20	—	[1])
3	11,59	—	− 8,29	—	—	0,28	—	[1])
4	12,68	—	− 8,10	—	—	0,36	—	[1])
5	14,38	—	−10,18	—	—	0,29	—	[1])
6	11,32	—	− 8,41	—	—	0,26	—	[2])
7	15,44	—	−10,53	—	—	0,32	—	[2])
8	21,46	—	−16,77	—	—	0,22	—	[2])
				Mittel	—	0,27	—	[3])

Gold.[4])

Nr.	δ	α roth	α weiss	α blau	n roth	n weiss	n blau
1	9,65	− 5,60	—	− 1,34	0,42	—	0,86
2	13,87	− 9,33	− 5,82	+ 1,96	0,33	0,58	1,14
				Mittel	0,38	0,58	1,00

Bemerkungen. 1) Electrolytisch niedergeschlagen aus einem Bad von Cyan-Silber-Kalium. 2) Chemisch reducirt. 3) Die Dispersion in Silber ist so klein, dass sie nicht bestimmt werden konnte. 4) Electrolytisch niedergeschlagen.

Nr.	δ	α			n		
		roth	weiss	blau	roth	weiss	blau
				Kupfer.[1]			
1	8,55	− 4,70	− 3,05	+ 0,50	0,45	0,64	1,06
2	12,31	− 6,74	− 4,23	− 2,01	0,45	0,66	0,84
3	11,75	—	− 4,10	—	—	0,65	—
				Mittel	0,45	0,65	0,95
				Platin.[2]			
1	12,57	+ 9,50	+ 8,27	+ 4,06	1,76	1,66	1,32
2	14,21	+ 9,23	+ 8,50	+ 6,08	1,65	1,60	1,43
3	14,52	+12,65	+ 9,61	+ 8,31	1,87	1,66	1,57
				Mittel	1,76	1,64	1,44
				Eisen.[3]			
1	13,97	+10,21	+ 9,66	+ 6,12	1,73	1,69	1,44
2	25,44	+22,59	+17,83	+15,13	1,89	1,70	1,59
3	6,01	—	+ 4,94	—	—	1,82	—
4	9,93	—	+ 6,29	—	—	1,63	—
5	13,70	—	+ 9,22	—	—	1,67	—
6	19,92	—	+17,61	—	—	1,88	—
				Mittel	1,81	1,73	1,52
				Nickel.[4]			
1	9,12	+11,90	+ 9,16	+ 8,26	2,30	2,00	1,91
2	9,56	+ 9,93	+ 8,09	+ 7,41	2,04	1,85	1,78
3	9,50	—	+11,18	—	—	2,18	—
				Mittel	2,17	2,01	1,85
				Wismuth.[5]			
1	12,87	+20,19	+15,31	+14,09	2,57	2,19	2,10
2	14,20	+21,56	+19,73	+17,96	2,52	2,39	2,26
3	23,79	+41,28	+28,71	+24,48	2,74	2,21	2,03
				Mittel	2,61	2,26	2,13

Bemerkungen. 1) Electrolytisch aus dem Roseleur'schen Bad von Cyan-Kupfer-Kalium. Ein Kupferprisma aus Kupfersulfat gab ebenfalls starke normale Dispersion. Der Winkel war aber nicht genau zu bestimmen. 2) Die Prismen sind erhalten durch Zerstäuben eines in der Luft galvanisch glühenden Platinblechs und darauf folgender Reduction durch Erwärmen. 3) Das Eisen ist electrolytisch nach dem Verfahren von Varrentrapp niedergeschlagen. 4) Electrolytisch aus schwefelsaurem Nickeloxydammoniak. 5) Electrolytisch aus einem weinsäurehaltigem Wismuthbad niedergeschlagen.

Discussion und Controlversuche.

Ich muss hier darauf verzichten, alle möglichen Fehlerquellen der Beobachtungsmethode ausführlich zu besprechen; ich hebe nur einige Einwendungen heraus, die man machen

könnte. Zunächst kann man fragen, ob durch die Reflexionsbeobachtungen bei unseren kleinen, sehr dünnen Prismen wirklich, wie bei dickeren mit grösseren Seitenflächen, die brechenden Winkel richtig bestimmt werden.

Es ist bekannt, dass, wenn die Dicke einer Metallschicht auf Glas von Null an continuirlich wächst, die Phasenänderung bei der Reflexion mit wachsender Metalldicke anfangs sich ändert und erst von einer gewissen Dicke an constant wird.[1]) Wären die benutzten Prismen an der Seite der Prismenkanten so dünn, dass die Reflexion an den verschiedenen Stellen des Prismas mit verschiedener Phasenänderung erfolgen würde, so könnte dadurch die von der ganzen Prismenfläche reflectirte ebene Welle eine andere Richtung erhalten, als es dem Gesetz der gewöhnlichen Spiegelung entspricht. Dagegen ist zu bemerken, dass alle Prismen, die benutzt wurden, so dick waren, dass die Phasenänderung an allen Stellen die gleiche war. Ich habe aber noch auf zwei anderen Wegen mir die Sicherheit verschafft, dass die brechenden Winkel richtig gemessen wurden. Hr. Dr. Wiener hat nämlich nach der von ihm angegebenen Methode[2]) den Winkel eines der oben benutzten Prismen bestimmt.

Das Doppelprisma von Silber Nr. 5, das leider zu denjenigen gehörte, deren Flächen eben wenig waren, ergab bei Reflexionsbeobachtungen im Mittel eine Winkelsumme von 14,38 Trommeltheilen, d. i. gleich 27,98 Bogensecunden. Hr. Wiener bestimmte darauf die Summe der Prismenwinkel nach seiner Methode zu etwa 30″.

In AgJ übergeführt, ergab sich der Winkel bei Reflexionsbeobachtungen zu 67,59 Trommeltheilen = 131,80″. Die Messung von Hrn. Wiener nach der Interferenzmethode 128″. Die Abweichungen liegen völlig innerhalb der Fehlergrenzen. Eine Silberschicht nimmt bei Jodirung um das Vierfache an Dicke zu; es müssen also auch die Winkel des Jodsilberprismas die vierfachen sein des ursprünglichen Silberprismas. Aus dem Werthe 67,59 Trommeltheile würde sich

1) Vgl. Wiener, Wied. Ann. **31.** p. 629. 1882.

2) Wiener, Wied. Ann. **31.** p. 629. 1887.

der Winkel des Silbers zu 16,89 berechnen, während 14,38 direct beobachtet ist. Die Abweichung ist zwar etwas gross, liegt aber, wenn berücksichtigt wird, dass gerade dies Prisma wenig ebene Flächen hatte, noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Das Silberdoppelprisma Nr. 2 obiger Tabelle gab für die Summe der Prismenwinkel in drei Beobachtungen die Werthe:

8,45, 10,26, 10,32, Mittel 9,68 Trommeltheile.

Dasselbe in Jodsilber übergeführt, ergab den Winkel:

45,42, 46,30, Mittel 45,86.

Dies gibt für den Winkel des Silbers 11,47.

Ebenso ergaben ein Wismuth- und ein Nickelprisma, nachdem sie in Oxyd übergeführt waren, Winkel, aus denen dann rückwärts die Winkel der Metallprismen mit hinreichender Uebereinstimmung an die direct gemessenen berechnet wurden.

Werden die brechenden Winkel mittelst Reflexion richtig gemessen, so können auch die Ablenkungsbeobachtungen nicht wohl durch variable Phasenänderungen gefälscht sein. Indess könnte man meinen, dass die Beugung des Lichtes die Ablenkungsbeobachtungen beeinflusse. Die schmale Oeffnung der Prismen bedingt selbstverständlich eine recht merkliche Beugung, und man erhält das Spaltbild selbst bei den besten Prismen nicht mit völlig scharfen Rändern. Dazu kommt, dass die Absorption des Lichtes von den Prismenschneiden nach der Basis zunimmt. Ich glaube, mich aber durch mannigfache Versuche überzeugt zu haben, dass die Beugung keine constanten Fehler in die Ablenkungsbeobachtungen bringt.

Schon der Umstand, dass Prismen von sehr verschiedener Oeffnungsweite, sehr verschiedenem Winkel und verschiedener Dicke, bei denen also auch der Abfall der Intensität des Lichtes von der Prismenschneide zur Basis sehr verschieden war, keine gesetzmässig veränderlichen Werthe von n lieferten, schliesst eine Fälschung der Beobachtung durch Beugung, die grösser wäre als die Fehler im allgemeinen, aus.

Es entsteht schliesslich die wichtigste Frage, welche Deutung ist den aus den Beobachtungen berechneten Werthen von n beizulegen? Man sieht aus den gegebenen Zahlen zunächst, dass n für jedes Metall und eine bestimmte Licht-

gattung in den Grenzen der benutzten Prismenwinkel eine Constante ist, und nicht gesetzmässig von diesen Winkeln, die bei Eisen und Silber um das Vierfache variiren, abhängt. Es ist n mithin jedenfalls eine das optische Verhalten des Metalles charakterisirende Grösse. Soll n, entsprechend den Erscheinungen bei durchsichtigen Medien der Quotient aus der Geschwindigkeit des Lichtes in dem umgebenden Medium, bei unseren Versuchen Luft, zu derjenigen im Metall sein, so muss, wenn das Metallprisma in ein anderes Medium gebracht wird, die Ablenkung der Strahlen, entsprechend dem Brechungsexponenten dieses letzteren, sich ändern. Um dies zu prüfen, wurden Versuche folgender Art angestellt. Auf die Glasplatte, welche die Metallprismen trug, wurde vor die Prismen, in kleinem Abstand von denselben, eine zweite ebene Glasplatte gekittet und der Zwischenraum zwischen dieser und den Prismen mit einer Flüssigkeit gefüllt. Dann wurde von neuem die Ablenkung bestimmt. Ist α' die neue Ablenkung und n' der Brechungsexponent der Flüssigkeit, bezogen auf Luft, haben α und δ die Bedeutung wie oben, so ist, immer unter Berücksichtigung, dass die Winkel klein sind:

$$\alpha' = \delta(n - n') \quad \text{und} \quad \alpha - \alpha' = \delta(n' - 1).$$

Es kann also aus dem anderweitig zu bestimmenden Werth von n' die Ablenkung α' und aus der Differenz von α' und α der Werth n' berechnet werden. Die folgende kleine Tabelle enthält die Resultate dreier Versuche. Es ist weisses Licht benutzt; die Werthe von n' sind mit einem Spectrometer für Natronlicht bestimmt.

Metallprismen in Flüssigkeit.

Beobachtet				Berechnet	
δ	α	α'	n'	α'	n'
	Eisenprisma Nr. 2 in Lavendelöl.				
25,44	+17,83	+7,08	1,44	+8,64	1,42
	Kupferprisma Nr. 3 in Knochenöl.				
8,55	− 3,05	−7,26	1,47	−7,01	1,49
	Platinprisma Nr. 3 in Wasser.				
14,52	+ 9,61	+4,36	1,33	+4,78	1,36

Die beobachteten und berechneten Werthe stimmen sehr gut überein.

Damit scheint mir der Beweis geliefert zu sein, so weit sich ein solcher rein experimentell liefern lässt, dass die oben berechneten Werthe von n wirklich die Geschwindigkeiten des Lichtes in den Metallen geben.

Vergleichung der Resultate mit den von Beer und Hrn. Voigt berechneten Brechungsexponenten.

In der nachfolgenden Tabelle stelle ich die Mittel der oben gegebenen Messungen zusammen.

Zusammenstellung der Mittel für n.

	Roth	Weiss	Blau		Roth	Weiss	Blau
Silber . .	—	0,27	—	Eisen . .	1,81	1,73	1,52
Gold . . .	0,38	0,58	1,00	Nickel .	2,17	2,01	1,85
Kupfer . .	0,45	0,65	0,95	Wismuth	2,61	2,26	2,13
Platin . .	1,76	1,64	1,44				

Die Geschwindigkeit des Lichtes im Silber ist nahe viermal so gross als im Vacuum; die Dispersion ist im Ag jedenfalls nicht sehr gross. Auch im Gold und Kupfer ist die Geschwindigkeit grösser als im Vacuum, die Dispersion normal; in allen anderen untersuchten Metallen ist die Dispersion stark anomal. Hiermit stimmen die berechneten Werthe von Beer und Voigt im wesentlichen, man kann sagen in überraschender Weise überein.

Beer hat nach der Cauchy'schen Theorie die Brechungsexponenten, d. h. das Verhältniss der Geschwindigkeiten im Metall und im Vacuum, aus den Beobachtungen Jamin's über die Reflection berechnet. Er findet für Silber keine sehr ausgeprägte Dispersion und einen mittleren Brechungsexponenten 0,25. Für Kupfer ergibt sich starke normale Dispersion und für die rothen Strahlen $n < 1$; für Eisen anomale Dispersion $n_{\text{roth}} = 2{,}54$, $n_{\text{violett}} = 1{,}47$.[1]

Hr. Voigt[2] hat nach seiner Theorie der optischen

1) Beer, Pogg. Ann. **92.** p. 417. 1854.

2) Voigt, l. c.

Eigenschaften der Metalle, aus den Reflectionsbeobachtungen von Jamin, Haughton und Quincke die Werthe von n berechnet. Es ergeben sich für ein und dasselbe Metall ziemlich verschiedene n; es dürfte dies seinen Grund darin haben, dass die verschiedenen Beobachter nicht gleich chemisch reine, physikalisch gleichartige Metalle bei ihren Versuchen verwendeten. Die berechneten Werthe sind aber ebenfalls überall für Silber und Gold und bei Kupfer für die rothen Strahlen kleiner als Eins. Ebenso findet Hr. Voigt für Kupfer normale, dagegen für Eisen, Nickel, Platin und Wismuth anomale Dispersion. Eine ziemliche Differenz besteht beim Wismuth bezüglich der absoluten Werthe von n zwischen meinen und den von Hrn. Voigt berechneten Werthen. Dies dürfte wohl auch seinen Grund in der Verschiedenheit des Materials haben.

Hr. Voigt hat sodann noch in einer besonderen Abhandlung[1]) gezeigt, dass nach seiner Theorie für sehr stark absorbirende Medien der Brechungsexponent auf die gewöhnliche Weise durch prismatische Ablenkung richtig bestimmt wird, wenn der brechende Winkel des Prismas nur hinreichend klein ist. Es muss die Grösse $(n^2 k^2/2) \sin^2 \delta$, in welcher n den Brechungs-, k den Absorptionscoëfficienten und δ den Prismenwinkel bezeichnet, gegen Eins zu vernachlässigen sein. Dies ist bei unseren Prismen stets der Fall, und ergibt sich also auch nach Hrn. Voigt die Berechtigung unserer obigen Annahme, dass die erhaltenen Werthe von n den Lichtgeschwindigkeiten reciprok seien.

Auf eine Discussion der Messungen des Hrn. Dessau[2]) über die in conischen Metallschichten auftretenden dunklen Ringe mit Zugrundelegung der hier gefundenen Brechungsexponenten einzugehen, ist nicht wohl möglich, da Hr. Dessau die Ringe bei normaler Incidenz nicht messen konnte. Ich will nur bemerken, dass die anomale Dispersion in Pt, Fe und Ni nicht eine anomale Reihenfolge der Ringe im Blau und Roth nothwendig bedingt, da nach den obigen

1) Voigt, Wied. Ann. **24.** p. 144. 1885.
2) Dessau, Wied. Ann. **29.** p. 353. 1886.

Werthen für n in den genannten Metallen die Wellenlängen für roth immer noch grösser bleiben als für blau.

Brechungsexponenten der Oxyde.

Gelegentlich wurden im Laufe der Untersuchung auch die Brechungsexponenten einiger Verbindungen der Metalle, insbesondere der Oxyde, bestimmt. Es geschah dies hauptsächlich, um die Beobachtungsmethode nach verschiedenen Richtungen zu prüfen. Da von mehreren der untersuchten Substanzen die Brechungsexponenten bisher nicht bekannt sind, gebe ich einige der erhaltenen Werthe. Ich schliesse daran noch einige Bestimmungen an Metallen, die durch Oxyde verunreinigt sind.

Nr.	δ	α			n		
		roth	weiss	blau	roth	weiss	blau
			Jodsilber.[1]				
1	16,64	—	+21,71	—	—	2,30	—
2	45,86	—	+53,07	—	—	2,16	—
3	67,59	—	+98,50	—	—	2,46	—
			Eisenoxyd.[2]				
1	12,09	+ 9,38	+13,41	+16,40	1,78	2,11	2,36
2	25,71	—	+28,66	—	—	2,12	—
			Nickeloxyd.[3]				
1	24,27	+28,57	+29,88	+33,66	2,18	2,23	2,39
			Wismuthoxyd.[4]				
1	20,82	—	+18,94	—	—	1,91	—
			Kupferoxyd.[5]				
1	12,72	+20,75	+23,44	+27,71	2,63	2,84	3,18

Bemerkungen. 1) Die Prismen sind durch Jodiren von Silberprismen erhalten. 2) Die Oxydprismen sind durch schwaches Glühen von Eisenprismen erhalten. 3) Durch ziemlich starkes Glühen eines Nickelprismas erhalten. 4) Durch ziemlich starkes Glühen eines Wismuthprismas erhalten. Die Dispersion war gering, sodass sie nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte. 5) Durch schwaches Glühen eines Kupferprismas erhalten.

Platin mit Platinoxyd gemischt.

Die durch Zerstäuben eines galvanisch glühenden Platinblechs hergestellten Prismen sind ein Gemisch von metal-

lischem Platin und Oxydationsstufen des Platins, die, wie oben angegeben, erst durch Erwärmen in reines Platin übergeführt werden.

Da die Zusammensetzung bei den verschiedenen Prismen jedenfalls eine verschiedene ist, so hat es wenig Interesse, die Brechung in diesen Gemischen zu bestimmen. Ich führe nur einige Werthe an, da die Exponenten aussergewöhnlich gross sind.

Nr.	δ	α			n		
		roth	weiss	blau	roth	weiss	blau
1	40,56	+93,71	+93,02	+76,80	3,31	3,29	2,90
2	12,35	+49,26	+47,23	+42,04	4,99	4,82	4,40

Die Differenzen in den Werthen von n bei beiden Prismen übersteigen hier weit die Beobachtungsfehler; es ist jedenfalls der Procentgehalt des zweiten Prismas an Oxyd grösser als der des ersten. Bemerkenswerth ist, dass sich hier eine ziemlich starke anomale Dispersion zeigt; ob dieselbe durch das beigemengte Platin bedingt ist oder dem Platinoxyd zukommt, lässt sich nicht entscheiden. Die Oxyde von Fe, Ni, Cu, Bi zeigen nach den obigen Beobachtungen normale Dispersion.

Gold mit Goldoxyd verunreinigt.

Es mag noch bemerkt werden, dass ich Mühe hatte, Prismen zu erhalten von reinem metallischen Gold. Diejenigen, welche durch Zerstäuben einer Goldkathode hergestellt wurden, geben fast alle etwas grössere Brechungsexponenten als die oben in der Tabelle p. 477 angegebenen; es scheint das von geringen Beimengungen von Oxydationsstufen des Goldes herzurühren. Auch die aus einer Goldcyankaliumlösung galvanoplastisch abgeschiedenen Prismen ergeben zum Theil grössere Brechungsexponenten. Bei den erheblichen zur Verwendung kommenden Stromdichten dürften sich geringe Mengen von Goldverbindungen verschiedener Art mit dem metallischen Gold niederschlagen. Die Prismen, die abweichende Werthe gaben, waren im durchgehenden Licht nicht schön grün, wie die oben zu den Mes-

sungen benutzten, sondern mehr oder minder violett, zuweilen sogar intensiv rothviolett. Ich gebe die folgenden Beispiele:

Nr.	δ	α			n		
		roth	weiss	blau	roth	weiss	blau
1	Electrolytisch niedergeschlagen, violettgrünlich durchsichtig.						
	9,98	+0,83	—	+2,47	1,04	—	1,25
2	Durch Zerstäuben einer Kathode im Vacuum erhalten.						
	7,70	−0,82	−0,07	+2,55	0,89	0,99	1,33
3	Durch Zerstäuben einer Kathode in Luft von geringem Druck hergestellt. Hellroth durchsichtig, wenig metallisch glänzend, enthält nur wenig metallisches Gold.						
	36,47	—	+37,77	—	—	2,03	—

Beziehung der Brechungsexponenten zu dem Leitungsvermögen der Metalle für Electricität und Wärme.

Ueberblickt man die Werthe von n in der Zusammenstellung (p. 482), so springt sofort eine Beziehung der Brechungsexponenten zum Leitungsvermögen der Metalle für Electricität und Wärme in die Augen. Diejenigen, denen der kleinste Brechungsexponent, also die grösste Lichtgeschwindigkeit zukommt, sind die besten Leiter für Electricität und Wärme.

Das specifische galvanische Leitungsvermögen und der Wärmeleitungscoëfficient einer Substanz sind bei einer gegebenen Temperatur ganz bestimmte Grössen; die Lichtgeschwindigkeit in einem Körper ist es bei gegebener Temperatur nicht, denn sie variirt mit der Wellenlänge. Will man also die oben angedeutete allgemeine Beziehung näher untersuchen und formuliren, so wird man festzusetzen haben, was dabei unter Lichtgeschwindigkeit verstanden werden soll. Die Dispersionsformeln für durchsichtige Körper führen bei immer mehr wachsender Wellenlänge auf einen bestimmten Grenzwerth des Brechungsexponenten. Dass auch bei den Metallen ein solcher Grenzwerth existirt, kann zwar nicht bewiesen werden, ist aber wahrscheinlich. Von unseren Be-

stimmungen liegen diesen Werthen diejenigen vermuthlich am nächsten, welche wir für rothes Licht erhielten.

Setzt man nun die Geschwindigkeit v des rothen Lichtes im Silber gleich 100, so erhält man nach der Tabelle p. 482 für die anderen Metalle die folgenden Zahlen:

Silber	Gold	Kupfer	Platin	Eisen	Nickel	Wismuth
100	71	60	15,3	14,9	12,4	10,3.

Ein Blick auf die vorstehende Tabelle zeigt, dass bis auf eine Ausnahme, nämlich Wismuth, die Werthe von v in die Grenzen der Werthe für das galvanische Leitungsvermögen, dasjenige des Silbers gleichfalls gleich 100 gesetzt, fallen, welche von den verschiedenen Beobachtern angegeben werden.[1] Der Werth 60 für Kupfer erscheint allerdings etwas klein. Es ist indessen zu beachten, dass das electrolytische Kupfer unserer Doppelprismen möglicherweise etwas Oxydul enthielt, wodurch der Brechungsexponent zu gross, d. h. die Lichtgeschwindigkeit zu klein gefunden wird. Das Leitungsvermögen des Wismuths wird von allen Beobachtern erheblich kleiner als 10 angegeben. Das Wismuth, an welchem das Leitungsvermögen bestimmt wurde, war aber jedenfalls immer krystallinisch; die dünne Metallschicht der Wismuthprismen wies auch unter dem Mikroskop keine Spur krystallinischer Structur auf; es könnte daher das Leitungsvermögen der benutzten dünnen unkrystallinischen Wismuthschichten ein wesentlich anderes, besseres sein, als dasjenige krystallinischer Stäbe. Das Verhältniss des Leitungsvermögens für Wärme und Electricität beim Wismuth wird auch von verschiedenen Beobachtern sehr verschieden gefunden.

Man kann daher auf Grundlage obiger Zahlen zu der Vermuthung kommen, dass das galvanische Leitungsvermögen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Lichtwellen grosser Oscillationsdauer in den Metallen wirklich proportional sei. Um diese Vermuthung zu prüfen, wäre es nothwendig, von denselben Metallstücken, oder wenigstens von solchen, die auf die gleiche Weise electrolytisch niedergeschlagen sind, den

1) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 3. Aufl. **1.** p. 503.

Brechungsexponenten sehr langer Wellen und das specifische Leitungsvermögen zu bestimmen. Ob solche Bestimmungen einigermassen genau experimentell ausführbar sind, mag dahingestellt bleiben.

Nimmt man obige Proportionalität als wenigstens angenähert durch unsere Versuche an, so besteht damit auch eine sehr enge Beziehung zwischen Lichtgeschwindigkeit und Wärmeleitungsvermögen der Metalle, denn so gross auch die Differenzen der verschiedenen Beobachtungen sein mögen, aus der Gesammtheit aller vorliegenden Untersuchungen geht jedenfalls hervor, dass die Leitungsvermögen für Electricität und Wärme bei den Metallen einander angenähert proportional sind.

Es besteht mithin eine wenigstens angenäherte Proportionalität zwischen Lichtgeschwindigkeit, galvanischem Leitungsvermögen und Wärmeleitungscoëfficient der Metalle. Diese merkwürdige Relation deutet auf eine Verwandtschaft hin zwischen der Bewegung des Lichtes in den Metallen, der Bewegung der Electricität im galvanischen Strom und der Wärme in einem Wärmestrom.

Ich habe versucht, für dieselbe eine Erklärung zu finden durch die Annahme, dass die Wärmeleitung in einem Metall lediglich auf Strahlung von einer Schicht zu einer benachbarten beruhe, wobei die Strahlung mit der Geschwindigkeit des Lichtes in dem betreffenden Metall erfolgt, und dass andererseits dasjenige, was wir Electricität nennen, in einem von einem galvanischen Strom durchflossenen metallischen Leiter sich mit der Geschwindigkeit, die das Licht in dem Metall hat, bewege. Eine weitere Durcharbeitung dieser Anschauung, als ich sie bisher ausführen konnte, wird erst zeigen müssen, in wie weit dieselbe zulässig ist.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass, wenn die in unseren Versuchen sich ergebende angenäherte Proportionalität zwischen Lichtgeschwindigkeit und galvanischem Leitungsvermögen thatsächlich vorhanden ist, sich noch einige Folgerungen ergeben, die durch das Experiment geprüft werden können. Es mögen hier nur zwei derselben, welche nahe liegen, erwähnt werden.

Das Leitungsvermögen der Metalle nimmt mit steigender Temperatur ab; es müsste mithin auch die Lichtgeschwindigkeit in denselben bei steigender Temperatur abnehmen, also der Brechungsexponent wachsen. Es hat nun allerdings Sissingh eine Aenderung der Reflectionsconstanten des Eisens mit der Temperatur nicht nachweisen können[1]); die Versuche dürften indess nicht entscheidend sein; es wären direct die Brechungsexponenten durch prismatische Ablenkung bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Die experimentellen Schwierigkeiten einer solchen Untersuchung halte ich nicht für unüberwindlich. Es ist sodann bekannt, dass der galvanische Widerstand der Metalle in verschiedener Richtung sich ändert, wenn dieselben in ein magnetisches Feld gebracht werden. Es müssten sich demnach auch die Brechungsexponenten der Metalle durch Magnetisiren ändern. Sollte diese Aenderung zu gering sein, um gemessen werden zu können, so würde doch voraussichtlich unter geeigneten Bedingungen der Aeolotropismus, welchen die Metalle durch Magnetisiren in Bezug auf ihr Leitungsvermögen erfahren, auf optischem Wege durch auftretende Doppelbrechung des Lichtes nachweisbar sein.

V. *Beobachtungen über die Reflexion des Lichtes am Antimonglanz; von P. Drude.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—7.)

Die Beobachtungen über die Reflexion des Lichtes an durchsichtigen sowohl wie undurchsichtigen Medien sind zur Prüfung einer Theorie deshalb meist schlecht zu verwenden, weil gewöhnlich das zur Herstellung der spiegelnden Fläche angewandte Polirmittel eine Oberflächenschicht erzeugt, die man einerseits schwer entfernen, andererseits aber auch nicht mit Sicherheit in der Theorie berücksichtigen kann. Die Kry-

1) Sissingh, Mesures de la polarisation elliptique de la lumière. Arch. Néerlandaises. tome XX.

stalle mit natürlichen guten Spaltungsrichtungen bieten die Möglichkeit, diese künstliche Oberflächenschicht zu vermeiden, wenn damit auch noch keine Garantie gegeben ist, dass überhaupt keine Oberflächenschicht mehr besteht, vielmehr zeigen die nachfolgenden Beobachtungen, dass sich trotzdem mehr oder weniger schnell eine solche bildet. Immerhin erscheint es als ein wesentlicher Vortheil, die Beobachtungen an natürlichen Spaltflächen anzustellen.

Durch die Freigebigkeit meines hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. Voigt, wurde mir ein sehr schönes Exemplar Antimonglanz zur Verfügung gestellt, welcher bekanntlich eine ausgezeichnete Spaltbarkeit besitzt und sich in jeder Beziehung sehr gut für die Beobachtung eignet, und ich möchte daher an dieser Stelle Hrn. Prof. Voigt für die mir gewährte Unterstützung und Anregung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Beobachtungsmethode.

Der Apparat war ein Spectrometer, in dessen Collimatorrohr und Fernrohr drehbare Nicols eingesetzt waren; ein Nonius gestattete, die Drehung der Nicol'schen Prismen bis auf eine Minute abzulesen. Sie waren sehr gut planparallel geschliffen, da bei Drehung das Spaltbild sich kaum merklich verschob. Die Nicols waren, vom Beobachter aus gerechnet, hinter dem Objectiv des Fernrohres, resp. vor der Collimatorlinse angebracht. Hinter dem analysirenden Nicol befand sich ein Babinet'scher Compensator, welcher aus zwei optisch identischen keilförmigen Quarzplatten mit gegeneinander gerichteten Keilwinkeln und aus einer anders orientirten planparallelen Quarzplatte bestand, sodass bei Beobachtungen mit dem Fernrohr eine grosse Oeffnung des Babinet zu benutzen war. — Der Nonius des Theilkreises des Spectrometers gab 20″ an. — Der Spalt wurde durch eine kreisrunde Oeffnung von etwa 1 mm Durchmesser ersetzt und mit einer Natronperle im Sauerstoffgebläse erleuchtet.[1]) — Das Tischchen des Spectrometers wurde durch ein Liebisch'sches Total-

1) cf. R. Hennig, Gött. Nachr. Nr. 13. p. 365. 1887.

reflectometer[1]) ersetzt, dessen totalreflectirendes Prisma abgenommen war. Der am Instrument angebrachte Kreis gestattete, den Spiegel um seine Normale zu drehen, die Drehung wurde an zwei Nonien bis auf 1′ abgelesen. In der angegebenen[2]) Weise wurde der Spiegel senkrecht zur Drehungsaxe jenes Kreises und dann letztere senkrecht zur Drehungsaxe des Spectrometers gestellt.

Die Auswerthung der Nicols geschah in der üblichen Weise mit Hülfe eines Glasprismas von bekanntem Polarisationswinkel. Da an den mit den Nicols verbundenen Theilkreisen nur je ein Nonius angebracht war, so wurden, um eine Excentricität derselben zu eliminiren, die Normalstellungen der Nicols in zwei um π voneinander verschiedenen Lagen ermittelt. Es fand sich für die Stellungen, in denen die Polarisationsebene des Polarisators parallel, die des Analysators senkrecht zur Einfallsebene lag:

$132^0\ 45' \pm 5'$,	$312^0\ 42' \pm 5'$,	Mittel $132^0\ 44'$,
$48^0\ 21' \pm 5'$,	$228^0\ 21' \pm 3'$,	„ $48^0\ 21'$.

Die Orientirung des Babinet'schen Compensators geschah in folgender Weise:

Es wurde der Analysator, resp. Polarisator parallel, resp. senkrecht zur Einfallsebene gestellt; dann muss der richtig orientirte Compensator stets Dunkelheit zeigen. Durch kleine Drehungen desselben um die Fernrohraxe wurde auf grösste Dunkelheit eingestellt. Da aber diese Drehungen nur ruckartig mit der Hand ausgeführt werden konnten, so zeigte sich bei den Beobachtungen, dass doch noch ein kleiner Orientirungsfehler vorhanden war. Derselbe betrug, wie eine später zu diesem Zwecke angestellte Messung ergab, nur $^1/_3{}^0$, trotzdem würde er in der Nähe des Haupteinfallswinkels einen stark falschen Werth für die relative Verzögerung des senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirten Lichtes zu dem in derselben polarisirten ergeben. Nach Hrn. Hennig[3]) ist die Correction $\delta \Delta$ für diese relative Verzögerung Δ bei einem Orientirungsfehler ε:

1) cf. Zeitschr. f. Instrumentenkunde. 1885. p. 13.

2) l. c. p. 14.

3) Hennig, l. c. p. 375.

$$\delta \varDelta = \sin \varDelta \, \varepsilon \left(\varrho - \frac{1}{\varrho} \right),$$

wo ϱ das Amplitudenverhältniss des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes zu dem in ihr polarisirten bezeichnet. Die Correction für ϱ ist:

$$\delta \varrho = \varepsilon (1 + \varrho^2)(1 - \cos \varDelta).$$

In der Nähe des Haupteinfallswinkels ist ϱ klein, beim Antimonglanz nimmt ϱ bis zu 0,06 ab, bei relativ durchsichtigen Medien wird also die Correction $\delta \varDelta$ für kleine Orientirungsfehler bedeutend.

Man kann den Orientirungsfehler eliminiren, indem man dem Polarisator zwei zu der Einfallsebene symmetrische Stellungen gibt und aus den erhaltenen Resultaten das Mittel nimmt. Die Beobachtungen sind in dieser Weise angestellt. Da aber die Correction ziemlich gross wird, so habe ich noch nachträglich nach den eigentlichen Beobachtungen durch ein paar Messungen festzustellen gesucht, ob man wirklich auch bei noch grösseren Orientirungsfehlern des Compensators immer dieselben Mittelwerthe erhält.

Um die Stellung desselben zu einer am Apparat festen Ebene zu ermitteln, war am Fernrohr und am Compensator seitlich je ein Spiegel angeklebt, welche das Bild einer 90 cm entfernten Scala in ein Fernrohr projicirten. Folgende Tabelle gibt das Resultat der Untersuchung für den Einfallswinkel 76°. Die Verzögeruug $\varDelta$ ist in Umdrehungen der Compensatorschraube angegeben, ψ ist definirt durch:

$$\operatorname{tg} \psi = \varrho.$$

I und II bedeuten die Stellungen des Polarisators +45° und −45° gegen die Einfallsebene.

Stellung des Compensators		ψ	$\varDelta$	ψ Mittel	$\varDelta$ Mittel	$\delta \psi$	$\delta \varDelta$	Winkel zwischen d. Spiegeln
Ursprüngliche	I	7° 51′	39,47	8° 9′	39,57	+ 18′	+0,10	—
	II	8 27	39,67					
Comp. nach links gedreht	I	7 26	39,17	8 36	39,56	+1° 10	+0,39	2,56°
	II	9 45	39,95					
Comp. nach rechts gedreht	I	9 27	39,98	8 33	39,56	− 54	−0,42	−0,12
	II	7 39	39,15					

Die Tabelle zeigt, dass man in der That auch bei ziemlich beträchtlichen Orientirungsfehlern dieselben Mittelwerthe erhält; die Abweichung von ψ im ersten Falle hat nichts zu bedeuten, da nur wenige Messungen gemacht sind. Die Verzögerung ist überhaupt hier zuverlässiger als ψ. Die in der letzten Columne angegebenen Winkel gestatten, die Orientirungsfehler in jedem Falle zu berechnen.

Mit alleiniger Berücksichtigung von $\delta\Delta$ findet man für die drei Fälle:

$$\varepsilon = 0{,}33^0; \qquad 1{,}29^0; \qquad -1{,}39^0;$$

wird $\delta\psi$ allein berücksichtigt, so ergibt sich:

$$\varepsilon = 0{,}66^0; \qquad 1{,}34^0; \qquad -1{,}34^0.$$

Nach den oben angeführten Hennig'schen Formeln ist, da hier $\Delta = 69^0\,20'$, $\varrho = 0{,}150$ ist:

$$\varepsilon = 0{,}33^0; \qquad 1{,}29^0; \qquad -1{,}39^0;$$
$$\text{resp.}\quad \varepsilon = 0{,}46^0; \qquad 1{,}82^0; \qquad -1{,}38^0;$$

je nachdem man nach $\delta\Delta$ oder $\delta\psi$ berechnet. In der That stimmen im ersten Falle die beobachteten Orientirungsfehler völlig mit den berechneten, im letzteren nicht ganz, was sich aus der relativ ungenaueren Bestimmung von ψ erklärt.

Auswerthung des Compensators. Das Fernrohr wurde direct auf die Oeffnung im Collimatorrohr gerichtet und nun diejenigen Stellen des Compensators aufgesucht, für welche bei gekreuzten Nicols mit dem Azimuth 45⁰ gegen die Einfallsebene das Bild der Oeffnung verschwand. Dabei wurden alle Stellungen der Nicols combinirt, welche obiger Bedingung genügten, also im ganzen acht. Sie mögen im Folgenden stets mit I, II, ... VIII bezeichnet werden und bedeuten, dass die Theilkreise des Polarisators (P) und Analysators (A) auf folgende Indices einstehen:

I	$357^0\,43'_P$,	$3^0\,21'_A$;	II	$357^0\,43'_P$,	$183^0\,21'_A$;
III	$177^0\,43'_P$,	$183^0\,21'_A$;	IV	$177^0\,43'_P$,	$3^0\,21'_A$;
V	$267^0\,43'_P$,	$93^0\,21'_A$;	VI	$267^0\,43'_P$,	$273^0\,21'_A$;
VII	$87^0\,43'_P$,	$273^0\,21'_A$;	VIII	$87^0\,43'_P$,	$93^0\,21'_A$.

Es bedeuten V—VIII die zu I—IV symmetrischen Lagen in Bezug auf die Einfallsebene. Die Stellungen des Compensators, in denen Dunkelheit eintrat, für die also die Ver-

zögerung $2h\pi$ oder $(2h+1)\pi$ beträgt, waren angegeben in Umdrehungen der Compensatorschraube.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
18,212	18,223	18,229	18,191	18,214	18,201	18,225	18,211	Mittel	18,216
36,075	36,153	36,147	36,091	36,141	36,157	36,121	36,126	„	36,126
53,880	53,959	53,943	53,884	53,953	53,958	53,920	53,916	„	53,927.

Jede angegebene Zahl ist das Mittel aus mindestens fünf Beobachtungen, der wahrscheinliche Fehler beträgt meist nur einige Einheiten der letzten Decimale. Um so auffallender ist es, dass die in den acht Combinationen erhaltenen Werthe untereinander nicht sehr gut übereinstimmen, besonders bei der mittelsten Columne, welche dem Falle entspricht, dass die beiden optisch verschiedenen Quarzschichten des Compensators gleiche Dicke besitzen. Dieser Fall lässt sich am genauesten bestimmen, weil hier völlige Dunkelheit eintritt, während bei den beiden anderen Stellungen wegen der doch noch mangelnden völligen Homogenität der Beleuchtung ein bläulicher Schein übrig blieb.[1]) Die Abweichungen vom Mittel verlaufen in der zweiten und dritten Columne völlig parallel und deuten darauf hin, dass vielleicht die Schiefe der Endflächen des Nicols hier von Einfluss sein kann. — Die Zahlen der mittelsten Columne sind wiederholt controlirt und stets mit demselben Resultate.

Bei einigermassen grossen Verzögerungen ist diese Ungewissheit über die Lage des Nullpunktes unbedenklich, und deshalb sind bei den meisten Beobachtungen die unter der Tabelle angeführten Mittelwerthe benutzt; da aber auch bei kleinen Einfallswinkeln beobachtet wurde, für welche die Verzögerung klein war, und da gerade bei ihnen der Analysator ganz anders stand, als vorhin bei Bestimmung des Nullpunktes,

1) Aus diesem Grunde wurden die späteren Messungen stets möglichst in der Nähe des Nullpunktes des Conpensators angestellt. Da bei Ueberführung des Azimuthes des Analysators in die zur Einfallsebene symmetrische Lage die Verzögerung um π vermindert wird, so ist es möglich, die Schraube des Compensators vom Nullpunkt aus höchstens um so viel zu drehen, als der Verzögerung $\frac{1}{2}\pi$ entspricht. Wenn nicht andere Gründe vorlagen, ist daher der Compensator in dem Intervalle von 31,6 bis 40,6 benutzt.

so wurde für diese derselbe noch auf eine andere Weise ermittelt.

Für den kleinsten Einfallswinkel, mit dem der Apparat zu beobachten gestattete (derselbe betrug 25°), wurde an Stelle des Krystalls eine Glasplatte gesetzt, und Analysator und Compensator auf Dunkelheit eingestellt. Dann standen die Nicols fast genau (nur der Analysator um 4° verschieden) wie bei der Reflexion vom Krystall, der Compensator stand auf 36,17. Nach Hrn. Wernicke[1]) ist für Glas:

$$\operatorname{tg} \Delta = k \operatorname{tg} (\alpha + \alpha'), \qquad k = 0{,}0165,$$

wo α der Einfallswinkel und α' der gebrochene Winkel bedeutet. Für $\alpha = 25^0$ berechnet sich $\Delta = 0{,}63^0 = 0{,}03$ Umdrehungen der Compensatorschraube.

Demgemäss wurde bei kleinen Einfallswinkeln 36,14 als Nullpunkt angenommen. Für grössere Einfallswinkel (von 65° an) kommt es auf eine grosse Genauigkeit des Nullpunktes einmal aus dem obenangeführten Grunde nicht an, andererseits aber auch schon deshalb nicht, weil der wahrscheinliche Fehler in der Bestimmung von Δ grösser wird und einige Einheiten der zweiten Decimale eventuell erreicht. Dort wurde also 36,12 zum Nullpunkt gewählt.

Eine andere Unregelmässigkeit zeigt sich darin, dass gleichen Umdrehungen der Schraube nicht genau gleiche Verzögerungen entsprechen, denn die Differenz zwischen den Mittelwerthen der ersten und zweiten Columne beträgt 17,910, dagegen die der zweiten und dritten 17,801. Beides muss der Verzögerung 2π entsprechen. Wenn man den Ansatz machen wollte[2]), dass die Intervalle gleich gross sein müssten, und nun nach der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichen Werthe berechnen wollte, so würde 36,09 als Nullpunkt resultiren, eine Abweichung, die entschieden nicht in den Bereich der Beobachtungsfehler fällt, zumal da der Nullpunkt genauer ermittelt ist, als die beiden Werthe, welche

1) W. Wernicke, Wied. Ann. **30.** p. 457. 1887.

2) cf. Hennig, l. c. p. 371. Die Messungen sind dort mit demselben Instrument vorgenommen, wie hier, inzwischen ist dasselbe aber einmal auseinandergenommen worden. Auch Hr. Hennig findet eine Abweichung in demselben Sinne, nur nicht von derselben Grösse.

der Verzögerung $\pm 2\pi$ entsprechen. Es ist deshalb der direct beobachtete Werth als Nullpunkt beibehalten und je nach der Seite vom Nullpunkt aus, mit der gemessen wurde, ist 17,91 oder 17,80 als der Verzögerung 2π entsprechend angenommen. — Eine solche Ungleichheit kann ihre Ursache in einer verschiedenen Ganghöhe der Schraube oder in einer Krümmung der Keilflächen haben. Ersteres war hier der Fall, wie eine directe Messung der Schraube mit dem Mikroskop ergab. In dem ersten Intervall war die Ganghöhe derselben proportional 15,039, in dem zweiten zu 15,119. Das Product aus Umdrehungszahl in Ganghöhe ergiebt 269,3, resp. 269,1, also in der That eine gleich grosse Verschiebung in beiden Intervallen.

I. Theil.

Abhängigkeit der relativen Verzögerung Δ und des Amplitudenverhältnisses ϱ in den beiden Hauptlagen vom Einfallswinkel.

Beobachtungen.

Das Beobachtungsmaterial war ein sehr schöner Krystall Antimonglanz aus Japan vom Bergwerk Ichinokawa in der Ortschaft Ojoiro-mura bei Saijo, Provinz Iyo auf der Insel Shikoku von ungefähr 7 cm Länge, (parallel der krystallographischen Verticalaxe *c*) und $1^1/_2$ cm Dicke und Breite. Es waren nur Flächen der Prismenzone ausgebildet. Etwa $1^1/_2$ cm von dem einen Ende entfernt zeigte der Krystall einen Knick, dessen *c*-Axe mit der ursprünglichen im brachydiagonalen Hauptschnitt lag und einen Winkel von $7^1/_2{}^0$ mit ihr bildete. Es wurden mehrere Stücke von dem nicht geknickten Theile abgesägt und dann parallel dem Brachypinakoid gespalten. Die Beobachtungen sind nur an dieser Spaltfläche gemacht, die beiden Hauptlagen mögen die sein, wo die Basis oder das Makropinakoid in der Einfallsebene liegt, die zugehörigen ϱ, ψ und Δ mögen danach mit Indices 1 und 2 bezeichnet werden. — Es glückte, einige sehr gute Spaltungsflächen herzustellen, die das Aussehen eines polirten Metallspiegels hatten. Sie bildeten allerdings

meist nicht genau eine Ebene, sondern bestanden aus mehreren über die ganze Breite des Stückes sich erstreckenden ebenen Flächen, deren gemeinsame Schnittrichtung die Brachy-Axe war. Dies hatte, wenn die miteinander gebildeten Winkel nicht allzu klein waren, sodass sich die reflectirten Oeffnungsbilder überdeckten, nur den Nachtheil, dass die Lichtintensität geringer wurde, bei den beiden hauptsächlich zu den Beobachtungen benutzten Spaltungsflächen war aber das benutzte ebene Stück recht gross, fast 1 qcm. Dieselben zeigten einige Streifen parallel der Brachy- und Vertical-Axe, die aber in grossen Abständen lagen, sodass sie das reflectirte Bild nicht störten. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Flächen absolut glatt, sie veränderten ihr gutes Aussehen während der ganzen Beobachtungszeit nicht, d. h. zwei Monate hindurch.

Zu den Beobachtungen wurde zunächst die Spaltfläche senkrecht zur Drehungsaxe des Kreises T am Liebisch-schen Totalreflectometer gestellt und dann zur Orientirung die Lage von T aufgesucht, in welcher das Oeffnungsbild von einer Prismenfläche ins Fernrohr reflectirt wurde. Dieses war die erste Hauptlage und wurde so an T abgelesen.

Ich hatte erwartet, dass die Spaltflächen mit der Zeit ihre optische Natur nicht verändern würden, und hatte demnach für Einfallswinkel von 25—87° ψ und Δ mit möglichster Genauigkeit bestimmt. Zu dem Zweck wurden in jeder Stellung I—VIII des Nicols[1]) fünf Beobachtungen gemacht, sodass bei demselben Einfallswinkel für die Bestimmung von ψ und Δ 160 Beobachtungen erforderlich waren. Da dies für 18 Einfallswinkel geschah, so nehmen diese Beobachtungen mehrere Wochen in Anspruch. Erst nach diesen bemerkte ich, dass sich namentlich Δ stark mit der Zeit ändert. Deshalb wurde eine neue Spaltfläche hergestellt und möglichst rasch nach ihrer Herstellung und danach täglich an ihr beobachtet, und zwar immer nur in der Stellung I und dort nur dreimal dasselbe, da es hier auf Schnelligkeit ankam.

1) cf. p. 493. Die Lagen des Analysators sind hier natürlich je nach dem Einfallswinkel verschieden.

Dass die so erhaltenen Zahlen nur ein Mittel aus drei Beobachtungen sind, ist hier deshalb wenig bedenklich, weil ein groberer Fehler sich bei der grossen aufeinander folgenden Reihe von Beobachtungen, die für dieselbe Lage nur bei verschiedenen Zeiten angestellt sind, doch durch eine Unstetigkeit bemerkbar machen würde. Die ursprüngliche Beobachtungsreihe ist nun nur dazu benutzt, um aus dem in der Stellung I erhaltenen Werthe auf das Mittel aller acht Combinationen der Nicolstellungen schliessen zu können. Die folgenden Tabellen geben die Resultate der ersten Beobachtungsreihe, statt ψ ist der Index des Theilkreises des Analysators angegeben (Nullpunkt 48° 21′), der Compensator in Trommeltheilen der Schraube (Nullpunkt 36,14—36,12). Da Δ stark mit der Zeit variirt, so ist die Zeit, die zwischen der Spaltung und Beobachtung verstrichen ist, in Klammern bei den Werthen beigesetzt. Die Einheit der Zeit ist ein Tag. Von den beiden unter I stehenden Reihen bezieht sich die erste auf eine 15 Tage nach der Spaltung gemachte Beobachtung. Sie ist bei dem in der elften Reihe angeführtem Mittel (M_1) aus I, II, III, IV nicht berücksichtigt. φ bedeutet den Einfallswinkel.

Tabelle I.

Analysator; Nullpunkt 48° 21′.
1. Hauptlage.

φ	25	30	35	40	45	50	55	60	65
I	89° 22′	88° 0′	86° 34′	85° 32′	83° 22′	81° 0′	77° 56′	74° 20′	69° 18′
I	89 12	88 2	86 43	84 48	82 44	80 11	77 39	74 6	69 40
II	269 7	268 12	267 6	265 8	262 52	260 31	257 31	254 3	249 31
III	89 13	88 12	86 35	84 50	82 41	80 15	77 26	74 10	69 33
IV	268 47	267 57	266 54	265 5	262 55	260 45	257 39	253 56	249 34
V	7 8	7 47	9 21	11 3	12 53	15 8	18 32	21 54	26 34
VI	187 2	188 5	189 23	191 0	192 40	195 13	198 21	201 53	107 4
VII	6 43	8 8	9 14	10 45	13 1	15 3	18 14	21 42	26 37
VIII	187 10	188 18	189 24	191 0	192 59	195 30	198 13	201 54	206 31
M_1	89 5	88 6	86 50	84 58	82 48	80 25	77 34	74 4	69 35
M_2	7 1	7 59	9 20	10 57	12 53	15 14	18 20	21 51	26 41
Corr.	18′	18′	16′	23′	30′	31′	24′	23′	13′

(Fortsetzung von Tabelle I.)

φ	70	72	74	76	77	78	79	80	85
I	63°44′	61°20′	58°10′	56° 8′	—	55°44′	—	57°26	73°26′
I	63 42	60 40	57 59	55 43	55°13′	55 13	56°10′	58 15	73 3
II	243 56	241 5	237 57	235 43	235 34	235 19	236 6	238 33	253 39
III	64 13	60 51	57 47	55 46	55 22	55 28	55 33	58 17	73 49
IV	244 3	240 57	237 58	235 40	235 17	235 9	236 0	238 23	253 1
V	32 33	35 30	38 11	40 12	40 45	40 14	38 41	37 52	22 57
VI	212 18	215 41	218 9	220 26	220 23	220 29	219 6	217 51	203 3
VII	32 3	35 22	38 8	40 11	40 22	40 17	39 12	37 46	23 31
VIII	212 12	215 17	218 0	220 12	220 39	220 24	219 4	217 37	203 34
M_1	64 1	60 53	57 55	55 43	55 56	55 17	55 58	58 22	73 23
M_2	32 17	35 27	38 7	40 15	40 32	40 21	39 1	37 47	23 14
Corr.	12′	11′	20′	22′	24′	32′	52′	16′	2′

Tabelle II.

Analysator; Nullpunkt 48° 21′. 2. Hauptlage.

φ	25	30	35	40	45	50	55	60	65
I	92°30′	91°57′	90° 8′	88°36	86°42′	84°36′	81°30′	77°40′	73°42′
I	92 43	91 41	90 16	88 38	86 33	84 20	81 39	77 49	73 2
II	272 24	271 26	270 29	268 44	266 27	264 16	261 20	257 56	253 14
III	92 30	91 23	89 55	88 38	86 58	84 21	81 27	77 43	73 30
IV	272 30	271 31	270 5	268 43	266 40	264 3	261 32	257 51	253 7
V	3 42	4 47	5 57	7 35	9 42	11 55	14 52	17 54	22 45
VI	183 44	184 35	185 41	187 37	189 31	191 44	194 54	197 45	202 55
VII	3 45	4 29	6 9	7 35	9 15	11 53	14 28	18 6	22 48
VIII	183 41	184 39	186 22	187 43	189 24	191 47	194 31	198 1	203 4
M_1	92 32	91 30	90 11	88 41	86 39	84 15	81 30	77 50	73 13
M_2	3 43	4 38	5 47	7 38	9 28	11 50	14 41	17 57	22 53
Corr.	13′	17′	22′	11′	18′	18′	15′	27′	18′

φ	70	72	74	76	77	78	79	80	85
I	67°38′	64°30′	61°12′	57°30	—	54°40′	—	54° 0	69° 6′
I	67 16	64 31	61 11	57 29	55 53′	54 10	53°36′	54 15	69 52
II	247 19	244 22	241 12	237 32	235 59	234 15	233 41	234 8	249 56
III	67 13	64 25	61 19	57 21	55 53	54 21	53 46	54 23	69 37
IV	247 18	244 7	241 4	237 20	235 59	234 27	233 40	234 29	249 48
V	28 40	31 43	35 27	38 45	40 21	41 47	42 32	41 31	27 0
VI	208 37	212 16	215 17	218 41	220 23	221 33	222 25	221 26	206 47
VII	28 50	31 55	35 20	38 31	40 23	42 14	42 11	41 27	26 43
VIII	208 35	211 46	215 13	218 33	220 16	222 8	222 5	221 48	207 2
M_1	67 17	64 21	61 12	57 25	55 56	54 18	53 41	54 19	69 48
M_2	28 41	31 55	35 19	38 38	40 21	41 55	42 18	41 33	26 53
Corr.	22′	13′	6′	19′	13′	14′	21′	25′	1′

Tabelle III.

Compensator; Nullpunkt 36,13. 1. Hauptlage.

φ	25	30	35	40	45	50	55	60	65
I(15)	36,27	36,37	36,39	36,45	36,49	36,59	36,61	36,81	37,04
I	36,28	36,36	36,38	36,42	36,47	36,52	36,65	36,79	36,97
	(13)	(12)	(12)	(12)	(11)	(11)	(11)	(10)	(10)
II	26,29	36,36	36,35	36,40	36,47	36,54	36,63	36,77	36,96
	(13)	(12)	(12)	(12)	(11)	(11)	(11)	(10)	(10)
III	36,29	36,36	36,38	36,43	36,47	36,52	36,62	36,78	36,97
IV	36,30	36,34	36,36	36,39	36,45	36,53	36,62	36,77	36,96
V	36,27	36,34	36,35	36,40	36,45	36,52	36,62	36,77	36,99
VI	36,31	36,36	36,39	36,44	36,49	36,55	36,65	36,81	37,01
VII	36,29	36,36	36,35	36,41	36,42	36,50	36,62	36,77	36,97
VIII	36,29	36,37	36,36	36,44	36,46	36,53	36,64	36,80	37,02
M_1	36,29	36,35	36,36	36,41	36,46	36,53	36,63	36,78	36,96
M_2	36,29	36,36	36,36	36,42	36,46	36,52	36,63	36,79	37,00
Corr.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01

φ	70	72	74	76	77	78	79	80	85
I(15)	37,47	37,86	38,49	39,53	—	32,11	—	33,77	35,54
I	37,08 (0,17) 37,12 (1) 37,16 (2) 37,40 (9)	37,48 (4)	38,17 (6,4)	39,27 (6,4)	40,11 (14)	32,44 (7,4)	41,81 (14)	33,96 (8)	35,51 (9)
II	37,24	37,59	38,10	39,29	40,06	32,33	41,83	33,85	35,55
	(2,3)	(4)	(6,4)	(7)	(14)	(7,4)	(14)	(8)	(9)
III	37,18	37,50	38,20	39,24	40,09	32,38	41,90	33,82	35,51
IV	37,20	37,58	38,20	39,23	40,11	32,42	41,84	33,82	35,53
V	37,27	37,75	38,45	39,59	40,56	33,52	42,44	34,00	35,51
VI	37,34	37,79	38,43	39,65	40,59	33,56	42,40	33,99	35,54
VII	37,24	37,64	38,45	39,60	40,59	33,38	42,42	34,05	35,51
VIII	37,31	37,79	38,44	39,52	40,54	33,43	42,41	34,01	35,48
M_1	37,20 (9)	37,54	38,17	39,26	40,09	32,39	41,85	33,86	35,53
M_2	37,23	37,74	38,44	39,59	40,57	33,47	42,42	34,01	35,51
Corr.	0,02	0,10	0,14	0,17	0,24	0,54	0,33	0,08	0,00

Für die Stellungen II—VIII sind die Beobachtungen zu der bei der Stellung I angegebenen Zeit (in der vierten Reihe der Tabellen III und IV) angestellt.

Tabelle IV.

Compensator; Nullpunkt 36,13. 2. Hauptlage.

φ	25	30	35	40	45	50	55	60	65
I(15)	36,15	36,18	36,22	36,23	36,28	36,34	36,40	36,49	36,64
I	36,12	36,15	36,16	36,21	36,24	36,34	36,37	36,46	36,58
	(13)	(12)	(12)	(12)	(11)	(11)	(11)	(10)	(10)
II	36,09	36,15	36,20	36,20	36,26	36,30	36,37	36,49	36,57
	(13)	(12)	(12)	(12)	(11)	(11)	(11)	(10)	(10)
III	36,12	36,17	36,18	36,23	36,23	36,33	36,38	36,46	36,53
IV	36,12	36,15	36,18	36,21	36,22	36,33	36,36	36,46	36,57
V	36,13	36,18	36,17	36,22	36,22	36,32	36,34	36,48	36,59
VI	36,15	36,17	36,20	36,20	36,23	36,31	36,33	36,48	36,62
VII	36,13	36,16	36,18	36,20	36,22	36,31	36,33	36,48	36,57
VIII	36,13	36,16	36,16	36,20	36,23	36,33	36,36	36,45	36,58
M_1	36,11	36,15	36,18	36,21	36,24	36,32	36,37	36,47	36,56
M_2	36,14	36,17	36,18	36,21	36,22	36,32	36,34	36,47	36,59
Corr.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01

φ	70	72	74	76	77	78	79	80	85
I(15)	36,88	37,08	37,39	37,90	—	39,22	—	32,63	35,42
I	36,46 (0,3) 36,50 (1) 36,87 (9,3)	36,71	37,12	37,72	38,25	39,00	40,17	33,00	35,57
		(4,3)	(5)	(7)	(14)	(7,3)	(14)	(8)	(9)
II	36,59	36,83	37,16	37,70	38,27	39,02	40,13	33,04	35,55
	(3)	(4,3)	(5)	(7)	(14)	(7,3)	(14)	(8)	(9)
III	36,55	36,76	37,17	37,64	38,23	38,96	40,04	32,99	35,51
IV	36,55	36,79	37,11	37,73	38,26	39,07	40,16	32,91	35,55
V	36,64	36,78	37,22	37,86	38,59	39,45	41,06	33,19	35,54
VI	36,66	36,85	37,25	37,66	38,65	39,50	41,10	33,18	35,59
VII	36,51	36,81	37,21	37,87	38,56	39,46	40,83	33,11	35,52
VIII	36,58	36,83	37,23	37,80	38,52	39,36	40,86	33,06	35,59
M_1	36,57	36,77	37,14	37,70	38,25	39,02	40,13	32,99	35,55
M_2	36,60	36,82	37,23	37,80	38,58	39,44	40,96	33,13	35,56
Corr.	0,01	0,02	0,05	0,05	0,16	0,21	0,41	0,07	0,01

Die Tabellen zeigen, dass I—IV und V—VIII untereinander gut übereinstimmen, die Mittel aus ihnen sind mit M_1 und M_2 bezeichnet und in den zwei vorletzten Reihen in den Tabellen angeführt. Die Differenz zwischen M_1 und M_2 rührt vom Orientirungsfehler des Compensators her, da sie zwei zur Einfallsebene symmetrische Lagen der Nicols bezeichnen. In der letzten Reihe der Tabellen ist unter

Corr. die Correction angegeben, welche man den nur in der Stellung I beobachteten Werthen[1]) hinzufügen muss, um den wahren Werth, d. h. das Mittel aus allen acht Stellungen, zu erhalten. Für die Verzögerung ist dabei die Correction $(M_1 - M_2)/2$, für das Azimuth φ dagegen $48^0\,21' - (M_1 + M_2)/2$, wie eine einfache Ueberlegung zeigt. Die Correction zeigt ganz den Gang, wie die Hennig'schen Formeln verlangen; sie direct bestimmt zu haben, scheint mir indessen zuverlässiger, als sie aus dem Orientirungsfehler des Compensators zu berechnen, da letzterer sich nicht mit grosser Sicherheit feststellen lässt.

Die Tabellen zeigen ferner, dass besonders Δ mit der Zeit sich ändert, wie sich aus dem Vergleich der beiden mit I rubricirten Reihen ergibt und aus den mehrfachen Werthen, die für $\varphi = 70^0$ zu verschiedenen Zeiten erhalten sind.

Deshalb wurde noch eine Beobachtungsreihe angestellt mit einer frischen Spaltfläche; es wurde nur in der Stellung I beobachtet. Bei dem Einfallswinkel 70^0 wurde angefangen, weil die für ihn erhaltenen Werthe sich mit den am vorigen Spaltstück erhaltenen vergleichen lassen. — Die Temperatur übte innerhalb der vorkommenden Grenzen keinen Einfluss auf die erhaltenen Werthe aus, wie ich mich direct überzeugte bei ungeheiztem Zimmer (5^0 C.) und stark geheiztem (24^0 C.). Die relative Feuchtigkeit wurde stets notirt, sie schwankte zwischen 45 und 60 Proc. Da sich indess kein merkbarer Einfluss zeigte, so ist sie in den Tabellen fortgelassen.

In den folgenden Tabellen geben die über den Columnen stehenden Zahlen die Zeit, die zwischen Beobachtung und Spaltung verstrichen ist, in Tagen an. Bei der mit 0 überschriebenen Columne bedeuten in Tafel V die rechts stehenden Zahlen die Zeit nach der Spaltung in Minuten. Sie ist in den Tabellen VI, VII, VIII nicht hingeschrieben, da sie an entsprechenden Stellen der Tabellen gleich und aus Tabelle V zu entnehmen ist.

---

1) Da diese sich nicht wesentlich von M_1 unterscheiden, so ist bei Berechnung der Correction M_1 für die in Stellung I allein beobachteten Zahlen substituirt.

Tabelle V. Compensator; 1. Hauptlage.

φ	0		1,1	2,0	4,2	7,0	10,0	13,3	14	18
25	36,29	120	36,29	36,30	36,31	36,30	36,28	36,30	—	36,30
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	36,34
35	—	—	36,33	36,36	36,36	36,36	36,35	36,35	—	36,39
40	36,40	115	—	—	—	—	—	—	—	36,42
45	36,41	110	36,45	36,45	36,43	36,42	36,40	36,47	—	36,46
50	36,49	105	—	—	—	—	—	—	—	36,55
55	36,55	100	36,52	36,54	36,57	36,56	36,58	36,58	—	36,66
60	36,63	90	—	—	—	—	—	—	—	36,77
65	36,80	85	36,83	36,85	36,87	36,91	36,92	36,99	—	36,99
	37,00	8								
70	37,13	78	37,20	37,21	37,26	37,30	37,36	37,40	—	37,44
	37,17	125								
72	37,31	20	37,47	37,51	37,50	37,54	37,65	37,74	—	37,88
74	37,71	25	37,93	38,00	38,05	38,09	38,15	38,24	—	38,35
76	38,67	35	38,93	39,00	39,01	39,08	39,16	39,33	39,33	39,40
77	—	—	—	—	—	—	—	—	40,09	—
78	40,96	42	40,85	40,98	40,82	40,82	40,95	41,01	40,94	41,14
	41,04	135								
79	—	—	—	—	—	—	—	—	41,84	—
80	34,01	55	34,06	34,03	34,06	33,93	33,91	33,96	42,58	33,86
85	35,70	67	35,65	35,64	35,63	35,59	35,57	35,54	—	35,49
87	35,91	73	—	35,86	35,88	35,82	35,83	35,85	—	35,81

Tabelle VI. Compensator; 2. Hauptlage.

φ	0	1,1	2,0	4,2	7,0	10,0	13,3	14	18
25	36,10	36,10	36,09	36,11	36,09	36,11	36,13	—	36,12
30	—	—	—	—	—	—	—	—	36,15
35	—	36,16	36,12	36,16	36,15	36,14	36,16	—	36,19
40	36,19	—	—	—	—	—	—	—	36,22
45	36,21	36,26	36,22	36,21	36,23	36,23	36,32	—	36,24
50	36,26	—	—	—	—	—	—	—	36,32
55	36,31	36,30	36,33	36,34	36,35	36,32	36,40	—	36,40
60	36,36	—	—	—	—	—	—	—	36,49
65	36,46	36,47	36,51	36,54	36,52	36,54	36,62	—	36,63
	36,52								
70	36,61	36,66	36,69	36,73	36,74	36,82	36,88	—	36,92
	36,62								
72	36,65	36,77	36,79	36,85	36,90	36,98	37,03	—	37,12
74	36,81	37,02	37,05	37,08	37,14	37,18	37,35	—	37,46
76	37,16	37,37	37,41	37,53	37,59	37,67	37,72	37,81	37,97
77	—	—	—	—	—	—	—	38,25	—
78	38,23	38,39	38,55	38,67	38,81	38,79	39,02	38,99	39,27
	38,35								
79	—	—	—	—	—	—	—	40,12	—
80	33,09	33,07	32,98	33,02	33,02	32,93	32,86	41,56	32,79
85	35,76	35,71	35,68	35,66	35,65	35,59	35,57	—	35,52
87	35,92	—	35,97	35,93	35,90	35,89	35,86	—	35,85

Tabelle VII. Analysator; 1. Hauptlage.

φ	0	1,1	2,0	4,2	7,0	10,0	13,3	14	18
25	89°39′	89° 7′	89°19′	89°19′	88°56′	88°36′	88°38′	—	88°56′
30	—	—	—	—	—	—	—	—	88 12
35	—	87 1	86 38	86 17	86 30	86 57	87 2	—	87 3
40	85 30	—	—	—	—	—	—	—	85 4
45	83 23	83 7	83 26	83 26	83 14	83 2	83 40	—	83 14
50	81 12	—	—	—	—	—	—	—	80 59
55	77 36	77 59	78 3	77 44	77 47	77 57	78 43	—	77 53
60	74 32	—	—	—	—	—	—	—	74 41
65	69 45	69 41	69 52	69 50	69 37	69 57	69 52	—	69 41
70	63 26	63 40	63 48	63 43	63 30	64 5	63 50	—	63 17
72	60 30	60 54	60 45	60 44	60 57	61 10	61 2	—	61 37
74	57 32	57 47	58 8	58 4	58 6	58 23	58 10	—	58 42
76	54 43	54 50	55 8	55 31	55 23	55 49	55 49	55°57′	56 18
77	—	—	—	—	—	—	—	55 22	—
78	53 29 40	54 23	54 6	54 9	54 37	54 46	54 36	55 24	55 49
79	—	—	—	—	—	—	—	55 58	—
80	39 17	38 47	38 35	38 51	38 29	38 39	37 57	57 28	37 24
85	23 47	23 28	23 58	23 43	23 41	23 33	23 25	—	22 56
87	15 48	—	15 48	16 15	15 31	15 42	15 45	—	15 51

Tabelle VIII. Analysator; 2. Hauptlage.

φ	0	1,1	2,0	4,2	7,0	10,0	13,3	14	18
25	92°41′	92°24′	92°36′	92°40′	92°11′	92°50′	92°22′	—	92°22′
30	—	—	—	—	—	—	—	—	91 25
35	—	89 44	90 10	89 50	89 5	90 16	90 36	—	90 31
40	88 18	—	—	—	—	—	—	—	88 28
45	86 6	86 26	86 30	86 29	86 34	86 40	86 32	—	86 32
50	83 44	—	—	—	—	—	—	—	84 25
55	81 20	81 29	81 26	81 1	81 8	81 43	81 36	—	81 17
60	77 58	—	—	—	—	—	—	—	78 9
65	73 24	73 18	73 7	73 10	73 6	73 8	73 19	—	73 6
70	67 7	67 12	67 23	67 24	67 9	67 27	67 11	—	67 20
72	64 28	64 2	64 26	64 23	64 15	64 50	64 26	—	64 39
74	61 13	60 46	60 55	61 1	61 11	61 11	60 57	—	61 25
76	56 43	56 47	57 3	57 17	57 16	57 37	57 30	57° 32′	57 56
77	—	—	—	—	—	—	—	55 56	—
78	52 31 53 20	53 32	53 31	53 38	53 49	53 45	54 19	54 38	54 37
79	—	—	—	—	—	—	—	53 41	—
80	43 12	43 13	43 7	43 7	42 16	42 25	41 25	41 26	41 12
85	27 10	27 16	27 13	27 11	26 57	26 43	26 37	—	26 27
87	18 20	—	17 59	18 9	17 47	18 4	18 9	—	17 34

Die letzten vier Tabellen zeigen, dass namentlich Δ sich stark mit der Zeit ändert, ψ nur wenig, und zwar nur in der Umgebung des Haupteinfallswinkels $\overline{\varphi}$. Der Gang der

Veränderungen in den Tabellen ist ein durchaus stetiger. Nach 18 Tagen war ungefähr ein constanter Zustand erreicht, noch spätere Messungen ergaben wenigstens keine wesentlichen Abweichungen von den in der letzten Columne angegebenen Zahlen.

Der Gang der Veränderungen von $\varDelta$ ist ein sehr eigenthümlicher, für Winkel φ, welche kleiner als der Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ sind (in der ersten Hauptlage liegt $\bar{\varphi}$ zwischen 77 und 78°, in der zweiten zwischen 79 und 80°), wachsen die vom Compensator angezeigten Zahlen, für grössere Einfallswinkel nehmen sie ab. Je nachdem man festsetzt, dass bei streifender Incidenz die Verzögerung 0 oder π eintritt, bedeutet ein Wachsen der Compensatorzahlen eine Abnahme oder ein Wachsen der relativen Verzögerung $\varDelta$. In den späteren Formeln ist die erste Festsetzung gemacht, wir wollen sie daher auch schon hier treffen und können somit sagen:

Die relative Verzögerung $\varDelta$ nimmt mit der Zeit ab für Einfallswinkel, welche kleiner als der Haupteinfallswinkel sind, für grössere Einfallswinkel wächst sie.

Sonach müsste der Haupteinfallswinkel unverändert bleiben, was angenähert beobachtet ist, besonders in der zweiten Hauptlage, während in der ersten für den Haupteinfallswinkel noch ein geringes Abnehmen der Verzögerung beobachtet ist, d. h. ein Abnehmen des Haupteinfallswinkels.

Für ψ oder ϱ sind die Verhältnisse einfach:

Das Amplitudenverhältniss ϱ wächst mit der Zeit etwas für Einfallswinkel, welche dem Haupteinfallswinkel benachbart sind.

Man kann die Verhältnisse am besten übersehen an Hand der Curven, welche ich für die Veränderungen auf Tafel I und Tafel II gezeichnet habe. Die Einfallswinkel sind die Abscissen, die Ordinaten sind die Differenzen zwischen den in den letzten Columnen der Tafeln V—VIII angegebenen Endwerthen und den in den folgenden Tafeln angegebenen Anfangswerthen. Die meist unten liegende Curve bezieht sich auf $\varDelta$, die Einheit der Ordinaten bedeutet dabei

$^1/_{1000}$ Wellenlänge, die obere Curve bezieht sich auf ψ, Einheit der Ordinaten ist $^1/_{10}$ Grad. Die beobachteten Werthe sind durch +, resp. ⊙ markirt. Besonders auffallend ist das starke Steigen der Curven für Δ beim Haupteinfallswinkel.

In einer gewissen Annäherung wird durch den Werth des Haupteinfallswinkels der Brechungsexponent, durch den Werth des Hauptazimuths die Undurchsichtigkeit eines Mediums bestimmt. Man kann also hier sagen, dass der Antimonglanz an der Luft auf seinem Brachypinakoid mit der Zeit sich mit einer Oberflächenschicht bedeckt, welche fast denselben Brechungsexponenten besitzt, die aber etwas undurchsichtiger als das eigentliche Material ist.[1]) Eine undurchsichtigere Substanz würde nämlich nicht nur die Veränderung von ψ, sondern auch von Δ genau so zeigen, wie sie hier beobachtet ist. Denn je durchsichtiger ein Medium ist, desto grösser ist Δ bei kleinen Einfallswinkeln, und desto kleiner bei grossen. Die Curve für Δ geht beim Haupteinfallswinkel schnell vom Werth π zu 0. Dieser Uebergang wird um so allmählicher, d. h. Δ bei kleinen Einfallswinkeln um so kleiner, bei grossen um so grösser, je undurchsichtiger das Medium ist.

Diese Beobachtungen könnten vielleicht dazu beitragen, eine genauere Vorstellung über die oberflächliche Veränderung zu gewinnen, sie scheinen darauf hinzudeuten, dass es eine sehr schnell und eine allmählich verlaufende Veränderung ist; dies sprechen die in den Figuren 3 und 4 gezeichneten Curven für Δ bei $\varphi = 70^0$ aus[2]), sie sind fast geknickt und deuten an, dass die schnelle Veränderung innerhalb zwei Stunden nach der Spaltung geschehen ist. Ob nun noch eine schneller verlaufende Aenderung stattfindet, vielleicht im Laufe weniger Secunden, darüber geben die Beobachtungen nichts, im günstigsten Falle habe ich zwei Minuten nach der Spaltung beobachten können, da die Fläche immer erst auf

1) Alles gilt zunächst nur für Natriumlicht.

2) Die Zeit ist Abscisse, Einheit = 0,05 Tag. Der Endwerth ist durch horizontale Linien markirt. Ordinaten sind die Differenzen gegen den Anfangswerth.

dem Totalreflectometer festgekittet, justirt und orientirt werden muss. Genaueres liesse sich wohl hier erst sagen, wenn das Antimonglanzstück in einer luftdicht schliessenden Kammer eingeschlossen wäre, und in ihr die Spaltung vorgenommen würde. Man kann dann im Vacuum und in verschiedenen Gasen beobachten. Da dies aber eine complicirte Vorrichtung erfordert, so ist dies bis jetzt noch unterblieben.

Wurde ein Spaltungsstück mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver bestreut und dann letzteres nach einiger Zeit mit einem Pinsel entfernt, so zeigte sich keine Aenderung im optischen Verhalten, sodass sich hieraus kein Schluss über eventuelle Condensation von Gasen ergab.

Eine mit der Luft längere Zeit in Berührung gewesene Fläche ergab bei Reflexion in ausgekochtem, destillirtem Wasser andere Resultate als eine Fläche, die im Wasser selbst durch Spaltung hergestellt wurde. Für letztere ergab sich in der ersten Hauptlage bei $\varphi = 70^0 : \Delta_1 = 39^0\,10'$, $\psi_1 = 9^0\,0'$. Diese Werthe schienen sich wenig mit der Zeit zu ändern, die eben erwähnte schnelle Aenderung fand in Wasser nicht statt, über die langsame sind noch keine sicheren Resultate gewonnen.

Wie ein Vergleich der Tabellen V—VIII mit den früheren I—IV zeigt, so stimmen die zu denselben Zeiten nach der Spaltung beobachteten Werthe im allgemeinen bei ψ gut überein, doch zeigen die Werthe für Δ, dass sich die neue Spaltfläche etwas schneller geändert hat, als die frühere, was ja auch wohl durch andere äussere Umstände, z. B. Feuchtigkeit und Luftdruck, zu erklären ist. Aus diesem Grunde sind die weiter unten angeführten Anfangswerthe nicht aus den Tabellen I—IV gewonnen, indem von den Werthen derselben die aus den Tabellen V—VIII zu entnehmenden Veränderungen mit der Zeit subtrahirt sind, sondern sie sind aus den letzteren allein entnommen.

Weil die Veränderung von Δ zuerst sehr schnell vor sich geht, so kann man aus den Beobachtungen, welche nach mehr als vielleicht 15 Minuten nach der Spaltung angestellt sind, keinen sicheren Schluss auf den Anfangswerth machen. Daher ist dies bis jetzt nur bei $\varphi = 70^0$ möglich. Um auch

für andere Einfallswinkel über die Anfangswerthe mögliche Gewissheit zu erhalten, wurden wieder für jeden Einfallswinkel besondere Spaltflächen hergestellt und möglichst schnell nach der Spaltung beobachtet. Es gelang nicht, aus den Resten des Krystalls noch solch gute Spaltstücke zu erhalten, als die, mit denen bis dahin beobachtet war, die brauchbaren Flächen waren meist viel kleiner. Deshalb und auch wegen der Ueberhastung der Beobachtungen (zum Theil wurde nur eine Einstellung gemacht) sind dieselben nicht so sicher, als die bisher mitgetheilten. — Die folgenden Tabellen geben die Resultate. Die in Klammern beigesetzten Resultate bezeichnen die Zeit der Beobachtung nach der Spaltung in Minuten. Die beiden für $\varphi = 78^0$ erhaltenen Reihen beziehen sich auf zwei verschiedene Spaltstücke.

Tabelle IX. Compensator.

1. Hauptlage.

$\varphi = 25$	55	65	72	74	76	78		80	85
36,26 (6)	36,52 (4)	36,73 (5)	37,24 (6)	37,58 (7)	38,54 (7)	40,87 (7)		34,11 (3)	35,57 (5)
36,28 (10)		36,76 (9)	37,18 (11)	37,77 (12)	38,60 (11)	40,80 (14)			35,67 (10)
		36,80 (27)	37,21 (16)	37,70 (18)	38,53 (17)	40,89 (20)	40,85 (26)		35,63 (17)
			37,25 (22)	37,71 (26)	38,59 (24)	40,86 (24)			35,65 (27)
					38,66 (30)	41,04 (38)	40,98 (40)		35,63 (67)

2. Hauptlage.

$\varphi = 25$	55	65	72	74	76	78		80	85
36,08 (2)	36,29 (3)	36,35 (4)	36,58 (5)	36,59 (6)	37,15 (4)	37,86 (5)	37,65 (6)	32,95 (6)	35,79 (7)
36,11 (8)		39,36 (7)	36,55 (8)	36,72 (10)	37,03 (8)	38,09 (11)	38,04 (8)		35,74 (13)
		36,45 (27)	36,60 (13)	36,72 (15)	37,01 (14)	38,05 (17)	37,90 (9)		35,68 (21)
			36,64 (20)	36,76 (22)	37,02 (20)	37,95 (21)	38,02 (11)		35,68 (29)
				36,79 (28)	37,16 (30)	37,63 (34)	38,02 (19)		35,72 (34)
						38,01 (44)	38,19 (40)		35,67 (71)

Tabelle X. Analysator.

1. Hauptlage.

$\varphi = 55$	65	72	74	76	78		80	85
78° 8′ (4)	69°18′ (5)	60°12′ (6)	57°34′ (7)	54°26′ (7)	52°42′ (7)		39°49′ (3)	24°17′ (5)
	69 22 (9)	60 27 (11)	57 5 (12)	54 16 (11)	52 22 (14)		39 43 (9)	24 10 (10)
	69 28 (27)	60 31 (16)	57 12 (18)	54 12 (17)	52 56 (20)	53°12′ (26)	39 21 (21)	24 40 (17)
		60 22 (22)	57 24 (26)	54 24 (24)	52 56 (24)	53 5 (40)	39 27 (42)	24 43 (17)
				54 12 (30)	53 37 (38)			24 4 (67)
2. Hauptlage.								
81°32′ (3)	73° 2′ (4)	64°14′ (5)	60°16′ (6)	55°48′ (4)	52°55′ (5)	52°30′ (6)	43°57′ (6)	26°56′ (7)
	73 28 (7)	64 20 (8)	60 4 (10)	56 21 (8)	52 16 (11)	52 24 (8)	44 11 (11)	27 19 (13)
	73 14 (27)	64 29 (13)	61 11 (15)	56 45 (14)	52 31 (17)	52 28 (9)	43 29 (25)	27 34 (21)
		64 15 (20)	60 40 (22)	57 2 (20)	52 37 (21)	52 29 (11)	43 46 (46)	27 51 (29)
			60 39 (28)	57 11 (30)	52 34 (34)	52 21 (19)		27 22 (34)
						52 43 (40)		

Die letzten Tabellen zeigen, dass in der That die zuerst erhaltenen Werthe namentlich für $\varDelta$ nicht ganz mit den in den Tabellen V—VIII angegebenen coincidiren. Sie zeigen oft einen unregelmässigen Gang, was durch Beobachtungsfehler aus den oben angeführten Gründen verursacht wird. Im allgemeinen schliessen sich die Werthe der Tabellen X und IX gut an die der früheren an.

Wenn so eine Ungewissheit über die eigentlichen Werthe von $\varDelta_1$ und $\varDelta_2$ innerhalb kleiner Grenzen besteht, so ist dies weniger der Fall für die Differenz $\varDelta_1 - \varDelta_2$. Dies ist gerade hier von grosser Wichtigkeit, weil der Gang der Differenzen zwischen den Hauptlagen ein gutes Mittel bietet, Formeln, die für krystallinische Mittel aufgestellt sind, zu prüfen. Die folgenden Tabellen enthalten die Differenzen entsprechender Werthe der Tabellen V und VI, resp. VII und VIII. Aus ihnen ergiebt sich, dass dieselben sich mit der Zeit gar nicht oder wenig ändern, eine continuirliche Abnahme ist haupt-

sächlich nur für $\varDelta_1 - \varDelta_2$ bei $\varphi = 78^0$ zu constatiren. Das hat seinen Grund darin, dass in diesem Falle für $\varDelta_1$ der Haupteinfallswinkel schon überschritten, für $\varDelta_2$ noch nicht erreicht ist. Ein Blick auf die Fig. 1 und 2 lässt diesen Grund übersehen.

Tabelle XI. $\psi_2 - \psi_1$.

φ	0	1	2	4	7	10	13	14	18
25	3° 2′	3°17′	3°17′	3°21′	3°15′	4°14′	3°44′	—	3°26′
30	—	—	—	—	—	—	—	—	3 13
35	—	2 43	3 32	3 33	2 35	3 19	3 36	—	3 28
40	2 48	—	—	—	—	—	—	—	3 24
45	2 43	3 19	3 4	3 3	3 20	3 38	2 52	—	3 18
50	2 32	—	—	—	—	—	—	—	3 26
55	3 44	3 30	3 23	3 17	3 21	3 46	2 53	—	3 24
60	3 36	—	—	—	—	—	—	—	3 28
65	3 39	3 37	3 15	3 20	3 29	3 11	3 27	—	3 25
70	3 42	3 32	3 35	3 41	3 39	3 22	3 21	—	4 3
72	3 56	3 8	3 41	3 39	3 20	3 40	3 24	—	3 2
74	3 41	2 59	2 47	2 57	3 5	2 48	2 47	—	2 43
76	2 0	1 57	1 55	1 46	1 53	1 48	1 41	1°35′	1 38
77	—	—	—	—	—	—	—	34	—
78	−58′ −20′	−51′	−37′	−31′	−48′	−61′	−17′	−46	−72′
79	—	—	—	—	—	—	—	−2 19	—
80	−3 55	−4 26	−4 32	−4 16	−3 47	−3 46	−3 28	−3 42	−3 48
85	−3 23	−3 48	−3 15	−3 28	−3 16	−3 10	−3 8	—	−3 31
87	−2 32	—	−2 11	−1 54	−2 16	−2 22	−2 24	—	−1 43

Tabelle XII. $\varDelta_2 - \varDelta_1$.

φ	0	1	2	4	7	10	13	14	18
25	0,19	0,19	0,21	0,20	0,21	0,17	0,17	—	0,18
30	—	—	—	—	—	—	—	—	0,19
35	—	0,17	0,24	0,20	0,21	0,21	0,19	—	0,20
40	0,21	—	—	—	—	—	—	—	0,20
45	0,20	0,19	0,23	0,21	0,19	0,17	0,15	—	0,22
50	0,23	—	—	—	—	—	—	—	0,23
55	0,24	0,22	0,21	0,23	0,21	0,26	0,18	—	0,26
60	0,27	—	—	—	—	—	—	—	0,26
65	0,34	0,36	0,34	0,33	0,39	0,38	0,37	—	0,36
70	0,48 0,52 0,55	0,54	0,52	0,53	0,56	0,54	0,52	—	— 0,52 —
72	0,66	0,70	0,72	0,65	0,64	0,67	0,71	—	0,76
74	0,90	0,91	0,95	0,97	0,95	0,97	0,89	—	0,89
76	1,51	1,56	1,59	1,48	1,49	1,49	1,61	1,52	1,43
77	—	—	—	—	—	—	—	—	—
78	2,73 2,69	2,46	2,43	2,15	2,01	2,16	1,99	1,95	1,87
79	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0,92	0,99	1,05	1,04	0,91	0,98	1,10	1,02	1,07
85	−0,06	−0,06	−0,04	−0,03	−0,06	−0,02	−0,03	—	−0,03
87	−0,01	—	−0,11	−0,05	−0,08	−0,06	−0,01	—	−0,04

$\Delta_2 - \Delta_1$ ist in Umdrehungen der Compensatorschraube angegeben, von denen 8,91, resp. 8,95 einer Verzögerung π entsprechen. — Diese Differenzen stimmen auch gut mit den bei der ersten Spaltfläche erhaltenen, deren Werthe aus den Tabellen I—IV zu entnehmen sind.

Die Anfangswerthe von Δ und ψ sind nun auf folgendem Wege gebildet: Es wurde zunächst nach den Tabellen V—X die wahrscheinlichen Werthe gebildet durch graphische Extrapolation.

Diese Werthe wurden dann so corrigirt, dass ihre Differenzen die aus den Tabellen XI und XII zu entnehmenden Werthe erhielten. Dabei wurde in den Tabellen XII $\Delta_2 - \Delta_1$ als constant angenommen, abgesehen für $\varphi = 78^0$. Dort wurde sie graphisch aus den beobachteten Werthen construirt, für die übrigen Einfallswinkel wurde das Mittel der beobachteten Werthe genommen. $\psi_2 - \psi_1$ wurde als constant angenommen, abgesehen von $\varphi = 76^0$ und $\varphi = 78^0$. Dort wurde extrapolirt, sonst aus Tabelle XI die Mittel genommen. — Zu diesen so erhaltenen wahrscheinlichen Werthen wurde noch die Correction wegen des Orientirungsfehlers des Compensators hinzugefügt, wie sie in den Tabellen I—IV in der letzten Reihe angegeben ist. Streng genommen muss sich diese Correction etwas mit der Zeit ändern, doch ist dies zu unbeträchtlich, um es zu berücksichtigen.

Ausser bei den bis jetzt angeführten Einfallswinkeln sind auch noch einige Beobachtungen bei $\varphi = 89^0$ und $\varphi = 0$ gemacht. Erstere sind deshalb recht unsicher, weil ausser dem reflectirten Oeffnungsbilde auch noch das directe im Gesichtsfeld erschien, was durch seine Helligkeit störte. Es ist aber gezeigt, dass bei $\varphi = 89^0$ Δ gegen 0 und ϱ gegen 1 convergirt. Bei senkrechter Incidenz wurde beobachtet, indem das Oeffnungsbild durch eine schräg[1]) gestellte durchsichtige Glasplatte auf die senkrecht zum Fernrohr gerichtete Spaltfläche geworfen wurde. Dadurch wird das Azimuth des einfallenden polarisirten Lichtes geändert, es ist deshalb ψ nicht beobachtet, wohl aber das vom Azimuth des einfallenden Lichtes

1) Der Einfallswinkel auf der Glasplatte war so gross, dass durch Reflexion von ihr keine merkliche Verzögerung Δ entstand.

unabhängige Δ. Es hat die Beobachtung bei senkrechter Incidenz deshalb Interesse, weil sich dort die grösste negative Verzögerung findet.

In der folgenden Tabelle stehen in der zweiten Columne die wahrscheinlichen Anfangswerthe des Compensators, in der folgenden die wegen der Orientirungsfehler des Compensators corrigirten, in der vierten Δ in Winkelmaass. Die drei folgenden Columnen beziehen sich analog auf den Analysator und ψ, resp. ϱ. Für $\varphi = 77^0$ und $\varphi = 79^0$ sind keine Anfangsbeobachtungen gemacht. Die Reduction auf den Anfangswerth ist hier aus der der Nachbarwerthe interpolirt.

Tabelle XIII. Anfangswerthe. 1. Hauptlage.

φ	Compens.	Corrig.	Δ_1	Analys.	Corrig.	ψ_1	$\varrho_1 = \mathrm{tg}\,\psi_1$
0	36,20	36,20	π — 1°12′	—	—	—	—
25	36,27	36,27	π — 2 37	89°42′	89°22′	41° 1′	0,870
30	36,29	36,29	π — 3 2	88 12	88 30	40 9	0,844
35	36,32	36,32	π — 3 38	86 47	87 3	38 42	0,801
40	36,35	36,35	π — 4 14	85 4	85 27	37 6	0,756
45	36,38	36,38	π — 4 50	83 19	83 49	35 28	0,712
50	36,43	36,43	π — 6 4	81 6	81 37	33 16	0,656
55	36,49	36,49	π — 7 17	77 58	78 22	30 1	0,578
60	36,56	36,56	π — 8 42	74 36	74 59	26 38	0,501
65	36,73	36,74	π — 12 30	69 47	70 0	21 39	0,396
70	37,01	37,03	π — 18 18	63 37	63 49	15 28	0,277
72	37,24	37,34	π — 24 30	60 38	60 49	12 28	0,221
74	37,62	37,76	π — 33 6	57 28	57 48	9 27	0,166
76	38,56	38,73	π — 52 36	54 13	54 35	6 14	0,109
77	39,64	39,88	π — 75 54	53 11	53 35	5 14	0,092
78	40,89	41,43	72 48	52 47	53 19	4 58	0,087
79	41,80	42,13	58 42	53 27	54 19	5 58	0,106
80	33,99	34,07	41 18	39 50	39 34	8 47	0,154
85	35,65	35,65	9 30	24 13	24 11	24 10	0,449
87	35,89	35,89	4 30	15 49	15 49	32 32	0,638
89	36,09	36,09	36	7 49	7 49	40 32	0,855

Tabelle XIV. Anfangswerthe. 2. Hauptlage.

φ	Compens.	Corrig.	Δ_2	Analys	Corrig.	ψ_2	ϱ_2
0	36,05	36,05	π + 1°48′	—	—	—	—
25	36,08	36,08	π + 1 13	92°31′	92°44′	44°23′	0,979
30	36,10	36,10	π + 49	91 25	91 42	43 21	0,944
35	36,12	36,12	π + 24	90 2	90 24	42 3	0,902
40	36,15	36,15	π — 12	88 23	88 34	40 13	0,846
45	36,18	36,18	π — 49	86 26	86 44	38 23	0,792
50	36,20	36,20	π — 1 25	84 5	84 23	36 2	0,727

(Fortsetzung der Tabelle XIV.)

φ	Compens.	Corrig.	Δ_2	Analys.	Corrig.	ψ_2	ϱ_2
55	36,25	36,25	π — 2° 24′	81° 23′	81° 38′	33° 17′	0,656
60	36,29	36,29	π — 3 12	78 3	78 30	30 9	0,580
65	36,37	36,38	π — 5 12	73 12	73 30	25 9	0,469
70	36,49	36,50	π — 7 42	67 15	67 37	19 16	0,350
72	36,55	36,57	π — 9 6	64 5	64 18	15 57	0,286
74	36,68	36,73	π — 12 6	60 26	60 32	12 11	0,216
76	37,05	37,10	π — 19 48	56 7	56 26	8 5	0,142
77	37,38	37,54	π — 28 42	54 6	54 19	5 58	0,105
78	38,02	38,23	π — 42 36	52 24	52 38	4 17	0,075
79	39,67	40,08	π — 79 54	51 24	51 45	3 24	0,059
80	32,98	33,05	61 42	43 47	43 22	4 59	0,087
85	35,69	35,70	8 30	27 35	27 34	20 47	0,380
87	35,96	35,96	3 12	18 0	18 0	30 21	0,585
89	36,10	36,10	24	8 53	8 53	39 28	0,823

Die Sicherheit der hier angegebenen Zahlen ist eine verschiedene. Der Compensator lässt sich für kleine Einfallswinkel gut einstellen, dort ist der wahrscheinliche Fehler ein oder zwei Einheiten der letzten Decimale, es macht sich hier aber die Unsicherheit in der Lage des Nullpunktes für die Bestimmung von Δ geltend. In der Nähe des Haupteinfallswinkels wird der wahrscheinliche Fehler des Compensators grösser, wohl bis zur Einheit der ersten Decimale, da, wie man aus dem geringen Betrage vom Hauptazimuth $\bar{\varrho}$ sieht, die reflectirte Intensität sehr gering ist, wenn der Analysator auf grösste Dunkelheit eingestellt ist, der Compensator aber noch nicht ganz auf grösster Dunkelheit steht. — Für noch grössere Einfallswinkel wird der Compensator zunächst genauer und dann, z. B. bei 87 und 89° wieder ungenauer, weil wegen der stark schrägen Incidenz nur wenig Lichtstrahlen von dem kleinen Spiegel zur Reflexion gelangen. Auf die Beobachtungen bei 0 und 89° ist daher wenig Gewicht zu legen.

Für sehr grosse Einfallswinkel kann auch noch dadurch ein Fehler entstehen, dass nur eine Hälfte der Linsen des Fernrohrs und Collimators benutzt werde. Dies gibt schon für sich eine relative Verzögerung. Der Einfluss der Abblendung der einen Hälfte der Linsen war in der That sehr gut merkbar, wenn auf das Oeffnungsbild direct eingestellt

wurde. Der hieraus entstehende Fehler kann durch Drehen des Compensators um 90^0 eliminirt werden. Es ist hier nicht geschehen, weil es nur bei sehr grossen Einfallswinkeln merkbar sein kann und unverhältnissmässig viel Messungen mehr erfordert.

ψ mag im Durchschnitt bis auf einen Fehler von $\pm 10'$ bestimmt sein. Da ψ mit der Zeit sich wenig ändert abgesehen für Einfallswinkel in der Nähe des Haupteinfallswinkels, so müssen die hier angegebenen Werthe von ψ mit den in den Tabellen I und II angegebenen abgesehen für $\varphi = 78^0$ und Umgebung, übereinstimmen. Dies trifft nun in der That auch zu, besonders in der zweiten Hauptlage, nur in der ersten finden sich folgende Abweichungen: Nach Tabelle XIII ist ψ_1 für

$$\varphi = 45^0, \quad 50^0, \quad 55^0, \quad 60^0,$$
$$\psi_1 = 35^0\,28', \quad 33^0\,16', \quad 30^0\,1', \quad 26^0\,38'$$

nach Tabelle I:

$$\psi_1 = 34^0\,58', \quad 32^0\,35', \quad 29^0\,37', \quad 26^0\,6',$$

also durchschnittlich $^1/_2{}^0$ kleiner. Wenn überhaupt eine Abweichung bestände, so müsste sie in umgekehrtem Sinne stattfinden, da Tabelle I ältere Beobachtungen enthält. Auch die Curven $\psi_2 - \psi_1$ weist für diese Winkel auf einen Fehler hin, und es sind die Werthe nach Tabelle I wahrscheinlich die richtigeren. Trotzdem sind die ursprünglichen Werthe beibehalten, da die Abweichung nicht sehr erheblich ist.

Die mitgetheilten Beobachtungen zeigen aufs deutlichste den Unterschied gegen ein unkrystallinisches Medium nicht nur dadurch, dass sich für die beiden Hauptlagen verschiedene Werthe ergeben, sondern es zeigen die für jede Hauptlage allein erhaltenen Werthe ein wesentliches Abweichen von dem Gange derselben bei isotropen Medien. Es convergiren nämlich ϱ und $\varDelta$ mit abnehmendem Einfallswinkel nicht nach der Grenze 1, resp. π, sondern in der ersten Hauptlage nach kleineren, in der zweiten nach grösseren Werthen. Rechnet man die Verzögerung nur mod. π, wie es meist geschieht, so tritt in der zweiten Hauptlage für steile Incidenzen negative relative Verzögerung ein, d. h. es ist das in der

Einfallsebene polarisirte Licht gegen das senkrecht zu ihr polarisirte verzögert, und die Amplitude des letzteren ist durch die Reflexion grösser geworden als die des ersteren. Um diese Verhältnisse sicher überblicken zu können, sind so viel Beobachtungen bei kleinen Einfallswinkeln gemacht, die sonst wenig Interesse bieten. Fig. 4 und 6 illustrirt das Gesagte, über ihre Construction siehe weiter unten.

Die Differenzen $\Delta_2 - \Delta_1$ und $\varrho_2 - \varrho_1$ zeigen sich von erheblicher Grösse, letztere wird mit abnehmendem Einfallswinkel immer grösser. Daher eignet sich der Antimonglanz sehr gut dazu, um Formeln, die für Krystalle Gültigkeit besitzen sollen, zu prüfen. Wir wollen uns dazu wenden.

Formeln zur Berechnung der Beobachtungen.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Formeln für die Reflexion an absorbirenden Krystallen auf Grund der Voigt'schen Lichttheorie entwickelt. Es sind dort[2]) für rhombische Krystalle die Formeln in dem Falle aufgestellt, dass sowohl Einfalls-, als Grenzebene eine Symmetrieebene des Krystalles ist. Die Formeln sind hier also direct anwendbar.

Das aus den Beobachtungen sich ergebende Verhalten für senkrechte Incidenz wurde schon dort (p. 624) theoretisch geschlossen.

Es werden die drei Symmetrieaxen des Krystalles s_1, s_2, s_3 genannt. Es möge s_1 mit der Verticalaxe, s_2 mit der Brachy-, und s_3 mit der Makroaxe coïncidiren. Dann ist:

$$(1)\begin{cases} r_1 = \varrho_1 e^{i\Delta_1} = \dfrac{E_s}{E_p} \cdot \dfrac{\cos\varphi - \sqrt{\beta}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\beta}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}} \cdot \dfrac{\sqrt{\alpha}\cos\varphi + \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}{\sqrt{\alpha}\cos\varphi - \sqrt{1-\alpha\sin^2\varphi}}, \\ r_2 = \varrho_2 e^{i\Delta_2} = \dfrac{E_s}{E_p} \cdot \dfrac{\cos\varphi - \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\alpha}\sqrt{1-\gamma\sin^2\varphi}} \cdot \dfrac{\sqrt{\beta}\cos\varphi + \sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}}{\sqrt{\beta}\cos\varphi - \sqrt{1-\beta\sin^2\varphi}}. \end{cases}$$

Hier haben ϱ, Δ, φ die im Vorigen schon angewandten Bedeutungen, α, β, γ sind drei dem Krystall individuelle Constanten, deren reelle Theile vorwiegend den Brechungsexponenten, deren imaginäre Theile wesentlich die Absorption bestimmen.

1) P. Drude, Wied. Ann. **32.** p. 584. 1887.

2) P. Drude, l. c. p. 623.

E_s / E_p hängt von der Natur des einfallenden Lichtes ab. Ist dasselbe geradlinig unter dem Azimuth 45° gegen die Einfallsebene polarisirt, so ist:

$$\frac{E_s}{E_p} = 1.$$

Dieses ist hier der Fall. Man sieht, dass r_2 aus r_1 durch Vertauschung von α und β miteinander hergeleitet wird, es sollen daher die Entwickelungen nur an r_1 anknüpfen. Nach (1) folgt:

$$(2)\quad R_1 = \frac{1 + r_1}{1 - r_1} = \frac{1}{\cos\varphi} \frac{\sqrt{\alpha}\cos^2\varphi - \sqrt{\beta}\sqrt{1 - \alpha\sin^2\varphi}\sqrt{1 - \gamma\sin^2\varphi}}{\sqrt{\alpha\beta}\sqrt{1 - \gamma\sin^2\varphi} - \sqrt{1 - \alpha\sin^2\varphi}}.$$

Ich hatte früher, um die Formeln zu vereinfachen, Entwickelungen nach $(\alpha - \beta)/\alpha$ etc. gemacht und mich nur auf die erste Potenz beschränkt. Solange keine Beobachtungen vorlagen, war dies das natürlichste, da für nicht absorbirende Krystalle analoge Entwickelungen völlig unbedenklich sind. Es hat sich nun herausgesellt, dass dies hier nicht zulässig ist, die Grössen, nach deren Potenzen entwickelt wird, erreichen den Werth $1/2$ und noch grössere. Es ist aber beim Antimonglanz gestattet, die Quadrate von α, β, γ gegen 1 zu vernachlässigen, dies soll hier angewandt werden. Die folgenden Formeln gelten also nur für Krystalle mit kleinen Constanten α, β, γ, d. h. mit sehr grossen Brechungsexponenten und mässiger Absorption.

Aus (2) folgt in obiger Vernachlässigung:

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} R_1 = \frac{1}{\cos\varphi}\{(-\sqrt{\alpha}\cos^2\varphi + \sqrt{\beta})(1 + \sqrt{\alpha\beta}) \\ - \tfrac{1}{2}\sin^2\varphi\,(\alpha\sqrt{\alpha}\cos^2\varphi + \gamma\sqrt{\beta})\}. \end{aligned}\right.$$

Durch Vertauschung von α und β folgt:

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} R_2 = \frac{1}{\cos\varphi}\{(-\sqrt{\beta}\cos^2\varphi + \sqrt{\alpha})(1 + \sqrt{\alpha\beta}) \\ - \tfrac{1}{2}\sin^2\varphi\,(\beta\sqrt{\beta}\cos^2\varphi + \gamma\sqrt{\alpha})\}. \end{aligned}\right.$$

Durch Addition und Subtraction von (3) und (4) folgt:

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} R_1 + R_2 = (\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta})\frac{\sin^2\varphi}{\cos\varphi}[1 + \sqrt{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2}\gamma \\ - \tfrac{1}{2}\cos^2\varphi\,(\alpha + \beta - \sqrt{\alpha\beta})], \end{aligned}\right.$$

$$(6)\begin{cases} R_1 - R_2 = (\sqrt{\beta} - \sqrt{\alpha})\frac{1}{\cos\varphi}[(1+\sqrt{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\gamma)(1+\cos^2\varphi) \\ \qquad + \frac{1}{2}\cos^2\varphi\,(2\gamma + (\alpha+\beta+\sqrt{\alpha\beta})\sin^2\varphi)]. \end{cases}$$

Die letzten beiden Formeln lassen bequem die Constanten aus den Beobachtungen und umgekehrt berechnen. Zu ersterem Zwecke berechne man zunächst α und β nach den Näherungsformeln:

$$(7)\qquad R_1 + R_2 = (\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta})\frac{\sin^2\varphi}{\cos\varphi},$$

$$(8)\qquad R_1 - R_2 = (\sqrt{\beta} + \sqrt{\alpha})\frac{1}{\cos\varphi}\cdot$$

Die so erhaltenen Näherungswerthe werden in die rechts stehenden Klammerausdrücke der Formeln (5) und (6) eingesetzt, dann findet man α und β in zweiter, γ in erster Näherung, indem man die Beobachtungen in zwei Theile theilt, die einen für kleine Einfallswinkel angestellt, die anderen für grosse. Die Mittelwerthe für $(R_1 + R_2)\cos\varphi/\sin^2\varphi$ und $(R_1 - R_2)\cos\varphi$ müssen dann in den beiden Theilen verschieden ausfallen, aus ihren Unterschieden lässt sich γ in doppelter Weise berechnen. — Es ist bemerkenswerth, dass sich γ nur in erster Näherung berechnen lässt. — Die Abhängigkeit des R von den direct beobachteten Grössen ψ und $\varDelta$ ist:

$$(9)\qquad R = \frac{\cos 2\psi}{1 - \sin 2\psi\cos\varDelta} + i\,\frac{\sin 2\psi\sin\varDelta}{1 - \sin 2\psi\cos\varDelta}\cdot$$

Bei der Berechnung der Beobachtungen ψ oder ϱ und $\varDelta$ aus den Constanten, d. h. aus R kommen die Formeln zur Anwendung: Für:

$$R = tg\,\Psi e^{i\Phi}, \qquad \text{ist}$$

$$(10)\begin{cases} \varrho^2 = tg^2\psi = \dfrac{1 - \sin 2\Psi\cos\Phi}{1 + \sin 2\Psi\cos\Phi}, \\ \sin 2\varDelta = \dfrac{\sin 4\Psi\sin\Phi}{(1 - \sin 2\Psi\cos\Phi)(1 + \sin 2\Psi\cos\Phi)}. \end{cases}$$

Die Formeln sind so einfach, dass ihre Anwendung kaum grössere Rechnungen erfordern als die entsprechenden bei isotropen Medien, nur dass natürlich alles verdoppelt, resp. verdreifacht wird, wenn man zwei oder alle drei Constanten α, β, γ berechnen will. — Analog einfache Formeln müssen sich aufstellen lassen, wenn $1 - \alpha$ etc. so klein ist, dass sein

Quadrat gegen 1 vernachlässigt werden kann, d. h. bei geringer Absorption und sehr kleinen Brechungsexponenten. Es ist ein glücklicher Zufall, dass die Formeln gerade in den beiden Fällen möglichst einfach werden, in welchen man eine Prüfung der Theorie am besten veranstalten kann. Ich habe früher[1]) darauf hingewiesen, dass gerade in den Fällen, wo bei kleiner[2]) Absorption der Brechungsexponent entweder sehr gross oder sehr klein ist, die Differenzen der Werthe in den Hauptlagen gross werden.

Setzt man:

$$\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta} = A + Bi, \ \sqrt{\beta} - \sqrt{\alpha} = C + Di,$$

so ergeben die Näherungsformeln (7) und (8) folgende Werthe für die A, B, C, D aus den Beobachtungen:

Tabelle XV.

φ	A	B	C	D
25	0,433	0,038	0,0293	0,0154
30	0,395	0,068	0,0279	0,0163
35	0,406	0,068	0,0294	0,0169
40	0,413	0,071	0,0266	0,0172
45	0,404	0,067	0,0250	0,0160
50	0,401	0,069	0,0227	0,0178
55	0,406	0,068	0,0263	0,0169
60	0,400	0,063	0,0276	0,0167
65	0,410	0,066	0,0266	0,0178
70	0,410	0,062	0,0284	0,0171
72	0,416	0,062	0,0279	0,0202
74	0,417	0,060	0,0246	0,0197
76	0,417	0,058	0,0245	0,0180
77	0,421	0,060	0,0240	0,0182
78	0,419	0,057	0,0288	0,0165
79	0,410	0,062	0,0229	0,0155
80	0,414	0,076	0,0271	0,0156
85	0,411	0,066	0,0299	0,0157
87	0,426	0,054	0,0381	0,0197
Mittel	0,4121 ± 14	0,0629 ± 12	0,0272 ± 5	0,0172 ± 2

Hieraus berechnet sich in erster Annäherung:

$$\alpha = 0{,}0364 + i \cdot 0{,}0088, \ \beta = 0{,}0469 + i \cdot 0{,}0176.$$

1) P. Drude, l. c. p. 621.

2) Die hier erforderliche kleine Absorption kann immerhin, absolut betrachtet, noch sehr gross sein, wie sich daraus ergibt, dass der metallisch glänzende Antimonglanz in diesem Sinne zu den wenig absorbirenden Medien gerechnet ist.

Der oben angegebene Weg zur Ermittelung von γ, nämlich die Beobachtungen in zwei Theile zu spalten, versagt hier, es sind die Constanten so klein, dass sich die auf dem angegebenen Wege zu erhaltenden Differenzen in den Beobachtungsfehlern verstecken.

Es würde nach dieser Methode c' negativ werden, was nicht eintreten kann. γ ist also nicht zu berechnen; es ist dies für die Prüfung der Formeln nicht ungünstig, da dieselbe um so schärfer ist, je weniger Constanten aus den Beobachtungen selbst zu berechnen sind. — Da man γ nicht kennt in erster Annäherung, so kann α und β auch nicht in zweiter Annäherung berechnet werden. Trotzdem ist, um eine Vorstellung von den zu den Formeln (7) und (8) hinzuzufügenden Correctionen zu gewinnen, für die Berechnung der Beobachtungen aus den Constanten eine zweite Annäherung versucht. Dazu ist angenommen, dass γ das arithmetische Mittel zwischen α und β sei; dies in gewisser Weise ein willkürliches Verfahren, es ist aber sehr plausibel, ja nach den Beobachtungen fast gewiss, dass γ von derselben Grössenordnung wie α und β sei, denn sonst würde die Tabelle XV nicht solch constante Werthe für A, B, C, D zeigen. Es ist also angenommen:

$$\gamma = 0{,}0416 + i \cdot 0{,}0132\,.$$

In den Formeln (5) und (6) sind nun in den Gliedern der Ordnung $\sqrt{\alpha^3}$ die bis jetzt erhaltenen Näherungswerthe eingesetzt, die Glieder der Ordnung $\sqrt{\alpha}$ sind so bestimmt, dass man als Mittelwerthe für $\varphi = 25, 30, \cdots 85$ wirklich die beobachteten Mittelwerthe A, B, C, D erhält. Man gewinnt so die Formeln:

$$(11)\left\{\begin{aligned} R_1 + R_2 &= (0{,}4141 + i \cdot 0{,}0639)\,\frac{\sin^2\varphi}{\cos\varphi} \\ &\quad - (0{,}0074 + i \cdot 0{,}0038)\sin^2\varphi\cos\varphi\,, \\ R_1 - R_2 &= (0{,}0274 + i \cdot 0{,}0174)\,\frac{1+\cos^2\varphi}{\cos\varphi} \\ &\quad + (0{,}0013 + i \cdot 0{,}0015)\sin^2\varphi\cos\varphi \\ &\quad - (0{,}0004 + i \cdot 0{,}0005)\,\frac{\sin^2\varphi}{\cos\varphi}\,. \end{aligned}\right.$$

Da $\sin^2\varphi\cos\varphi$ im Maximum den Werth 0,18 erreicht, so sind die zu den ersten Gliedern hinzuzufügenden Correc-

tionen sehr klein. In den folgenden Tabellen sind die nach (11) berechneten Werthe mit den Beobachtungen zusammengestellt. Um besser die für die Verzögerung erhaltenen Resultate vergleichen zu können, ist dieselbe auch direct in Umdrehungen der Compensatorschraube angegeben.

Tabelle XVI. 1. Hauptlage.

φ	Δ_1		Compensator		ψ_1	
	beobacht.	berechn.	beobacht.	berechn.	beobacht.	berechn.
0	$\pi -$ 1°12′	$\pi -$ 1°56′	36,20	36,23	—	43°26′
25	$\pi -$ 2 37	$\pi -$ 2 40	36,27	36,27	41° 1′	41 15
30	$\pi -$ 3 2	$\pi -$ 3 2	36,29	36,29	40 9	40 3
35	$\pi -$ 3 38	$\pi -$ 3 29	36,32	36,31	38 42	38 42
40	$\pi -$ 4 14	$\pi -$ 4 3	36,35	36,34	37 6	37 6
45	$\pi -$ 4 50	$\pi -$ 4 46	36,38	36,38	35 28	35 9
50	$\pi -$ 6 4	$\pi -$ 5 44	36,43	36,41	33 16	32 45
55	$\pi -$ 7 17	$\pi -$ 6 52	36,49	36,47	30 1	29 47
60	$\pi -$ 8 42	$\pi -$ 8 39	36,56	36,56	26 38	26 8
65	$\pi -$ 12 30	$\pi -$ 12 4	36,74	36,73	21 39	21 30
70	$\pi -$ 18 18	$\pi -$ 18 35	37,03	37,04	15 28	15 24
72	$\pi -$ 24 30	$\pi -$ 23 53	37,34	37,35	12 28	12 15
74	$\pi -$ 33 6	$\pi -$ 33 20	37,76	37,76	9 27	9 24
76	$\pi -$ 52 36	$\pi -$ 54 15	38,73	38,80	6 14	6 25
77	$\pi -$ 75 54	$\pi -$ 75 10	39,88	39,84	5 14	5 27
78	72 48	78 40[1]	41,43	41,14	4 58	5 20
79	58 42	56 20	42,13	42,24	5 58	6 23
80	41 18	38 33	34,07	34,21	8 47	8 24
85	9 30	9 28	35,65	35,65	24 10	24 4
87	4 30	5 6	35,89	35,87	32 32	32 4
89	36	1 36	36,09	36,04	40 32	40 37
90	—	0 0	—	36,12	—	45 0

Tabelle XVII. 2. Hauptlage.

φ	Δ_2		Compensator		ψ_2	
	beobacht.	berechn.	beobacht.	berechn.	beobacht.	berechn.
0	$\pi +$ 1°48′	$\pi +$ 1°56′	36,05	36,05	—	46°34′
25	$\pi +$ 1 13	$\pi +$ 1 22	36,08	36,07	44°23′	44 25
30	$\pi +$ 49	$\pi +$ 1 0	36,10	36,09	43 21	43 13
35	$\pi +$ 24	$\pi +$ 38	36,12	36,11	42 3	41 53
40	$\pi -$ 12	$\pi +$ 9	36,15	36,14	40 13	40 18
45	$\pi -$ 49	$\pi -$ 24	36,18	36,16	38 23	38 24
50	$\pi -$ 1 25	$\pi -$ 1 5	36,20	36,18	36 2	36 3
55	$\pi -$ 2 24	$\pi -$ 2 3	36,25	36,23	33 17	33 10
60	$\pi -$ 3 12	$\pi -$ 3 10	36,29	36,29	30 9	29 39

1) Die berechneten Zahlen sind in der Nähe des Haupteinfallswinkels hier, und noch mehr in der zweiten Hauptlage eventuell bis zu ± 2° unsicher da die Constanten α und β nur auf vier Decimalen berechnet sind.

(Fortsetzung der Tabelle XVII.)

φ	Δ_2 beobacht.	Δ_2 berechn.	Compensator beobacht.	Compensator berechn.	ψ_2 beobacht.	ψ_2 berechn.
65	$\pi -$ 5°12′	$\pi -$ 4°57′	36,37	36,37	25° 9′	25° 5′
70	$\pi -$ 7 42	$\pi -$ 8 18	36,49	36,53	19 16	19 14
72	$\pi -$ 9 6	$\pi -$ 10 23	36,55	36,63	15 57	16 2
74	$\pi -$ 12 6	$\pi -$ 14 4	36,68	36,82	12 11	12 37
76	$\pi -$ 19 48	$\pi -$ 21 27	37,05	37,19	8 5	8 45
77	$\pi -$ 28 42	$\pi -$ 29 13	37,38	37,57	5 58	6 42
78	$\pi -$ 42 36	$\pi -$ 42 30	38,02	38,22	4 17	4 44
79	$\pi -$ 79 54	$\pi -$ 79 14	39,67	40,04	3 24	3 26
80	61 42	63 0	32,98	33,00	4 59	4 0
85	8 30	7 45	35,69	35,74	20 47	20 57
87	3 12	3 30	35,96	35,96	30 21	30 3
89	24	1 14	36,10	36,06	39 28	39 55
90	—	0 0	—	36,12	—	45 0

Tabelle XVIII.

φ	$\Delta_2 - \Delta_1$ beobacht.	$\Delta_2 - \Delta_1$ berechn.	$\psi_2 - \psi_1$ beobacht.	$\psi_2 - \psi_1$ berechn.
0	3° 0′	3°52′	—	3° 8′
25	3 50	4 2	3°22′	3 10
30	3 51	4 2	3 12	3 10
35	4 2	4 7	3 21	3 11
40	4 2	4 12	3 7	3 12
45	4 1	4 22	2 55	3 15
50	4 39	4 39	2 46	3 18
55	4 53	4 49	3 16	3 23
60	5 30	5 29	3 31	3 31
65	7 18	7 7	3 30	3 35
70	10 36	10 17	3 48	3 50
72	15 24	13 30	3 29	3 47
74	21 0	19 16	2 44	3 13
76	32 48	32 38	1 51	2 20
77	47 12	45 57	44	1 15
78	64 36	58 50	−41	−36
79	41 24	44 26	−2 34	−2 57
80	20 24	24 27	−3 48	−4 24
85	−1 0	−1 43	−3 23	−3 7
87	−1 18	−1 36	−2 11	−2 1
89	−12′	−22′	−1 4	−0 42
90	—	00	—	00

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist so gut, wie man es nur irgend erwarten kann bei der Schwierigkeit der Beobachtungen. Trotzdem dass die Spaltbarkeit vom Antimonglanz sehr gut ist, so sind die von einer Spaltfläche reflectirten Bilder doch nicht so tadellos, wie von einem polirten Spiegel, daher allein schon, abgesehen

von den oben angeführten anderen Gründen cf. p. 513 sind an die Beobachtungen nicht ganz die gleichen Anforderungen zu stellen, als z. B. an die des Hrn. Hennig. Als besonders wichtig muss es erscheinen, dass für die in der letzten Tabelle angegebenen Differenzen die Rechnung mit der Beobachtung so gut übereinstimmt. Die einzig grössere Abweichung ist für $\varDelta_2 - \varDelta_1$ bei $\varphi = 78^0$, und gerade in diesem Falle herrschte über den Werth dieser Differenz eine Ungewissheit, da er mit der Zeit abnahm. Da ψ nicht so mit der Zeit sich ändert, als $\varDelta$, so ist für ersteres auch die Uebereinstimmung grösser. In der Tabelle XVI findet sich für $\varphi = 45 - 60^0$ ψ etwas zu gross, dies sind gerade die Werthe, welche p. 514 als unwahrscheinlich bezeichnet sind. Die dort angegebenen beobachteten und wahrscheinlichen Werthe stimmen in der That völlig mit den berechneten. Dies verschuldet auch die kleine Abweichung in Tabelle XVIII in der Differenz $\psi_2 - \psi_1$ bei obigen Einfallswinkeln.

Die Resultate sind graphisch dargestellt in den Fig. 5 und 6. Die Curven sind nach den berechneten Werthen gezeichnet, die Kreuzchen und Kreise bezeichnen die Beobachteten. In Fig. 5 beziehen sich erstere auf $\varDelta$, letztere auf ϱ. In Fig. 6 ist der Maassstab für $\psi_2 - \psi_1$ stark vergrössert, die Einheit ist $= 6'$. Die Kreuze gelten für $\psi_2 - \psi_1$ und $\varDelta_2 - \varDelta_1$. Die Kreise bezeichnen die p. 514 als wahrscheinlich bezeichneten Werthe. Die gestrichelte Curve gilt für $\varrho_2 - \varrho_1$, sie ist gezeichnet, um das von vornherein unerwartete Resultat zu demonstriren, dass $\varrho_2 - \varrho_1$ für $\varphi = 0^0$ am grössten ist.

Die beobachteten Werthe schliessen sich überraschend gut an die Curven in allen Einzelheiten an, besonders ist der Verlauf von $\varDelta_2 - \varDelta_1$ für grosse Einfallswinkel sehr charakteristisch.

Aus der Fig. 5 finden sich die Haupteinfallswinkel $\overline{\psi}$ und Hauptazimuthe $\overline{\varrho}$ zu:

$\overline{\psi_1} = 77^0\,30'$, $\overline{\psi_2} = 78^0\,20'$, $\overline{\varrho_1} = 0{,}090$, $\overline{\varrho_2} = 0{,}058$.

Aus den Constanten α und β berechnen[1]) sich die Brechungsexponenten n[2]) und Absorptionscoëfficienten $\varkappa$ zu:

1) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 616. 1887.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 111. 1884.

$$n_1 = 5{,}17, \qquad n_2 = 4{,}49,$$
$$\varkappa_1 = 0{,}143, \qquad \varkappa_2 = 0{,}177,$$
$$n_1\varkappa_1 = 0{,}740, \qquad n_2\varkappa_2 = 0{,}795.$$

Es hat also der Antimonglanz sehr hohe Brechungsexponenten, wie sie wohl noch bei keiner anderen Substanz beobachtet sind. $n\varkappa$ ist ein Maass für die Absorption. Dieselbe ist etwa viermal kleiner als beim Silber. Für eine Platte, deren Normale die Verticalaxe ist, ist sie kleiner als für eine Platte normal zur Brachyaxe. Die angegebenen Zahlen gelten nur in erster Näherung.

Es gelang nicht, eine so dünne Platte herzustellen, dass die Absorption direct gemessen werden konnte. Spaltstücke und ein Dünnschliff derselben Orientirung von etwa $^1/_{100}$ mm Dicke zeigten sich bei intensiver Beleuchtung in schöner rother Farbe durchscheinend, das Roth war ganz homogen und von weit grösserer Wellenlänge, als Lithiondampf.

Wird anstatt in Luft in einer Flüssigkeit vom Brechungsexponenten n^0 beobachtet, so sind[1]) anstatt der bisher benutzten Constanten α, β, γ, $\alpha n^{0\,2}$, $\beta n^{0\,2}$, $\gamma n^{0\,2}$ einzuführen. Es berechnet sich so für Wasser bei $\varphi = 70^0$, $\varDelta_1 = 37^0\,18'$, $\psi_1 = 8^0\,44'$. Beobachtet war (cf. p. 507) $\varDelta_1 = 39^0\,10'$, $\psi_1 = 9^0\,0'$.

II. Theil.

Abhängigkeit der relativen Verzögerung $\varDelta$ und des Amplitudenverhältnisses ϱ von dem Azimuth der Einfallsebene.

Beobachtungen.

Es ist an mehreren Spaltflächen beobachtet, und zwar meist unter dem Einfallswinkel 70^0. Es geschah dies deshalb, weil, wie die Fig. 5 zeigt, $\psi_2 - \psi_1$ dort am grössten ist. Aus der Verzögerung lässt sich oft nichts schliessen, weil diese nur bei fast gleichzeitigen Beobachtungen vergleichbare Resultate liefert.

Das Azimuth der Einfallsebene wurde von 10 zu 10^0 geändert, indem der Kreis T des Totalreflectometers gedreht wurde, und zwar ganz herum, sodass bei einem Einfallswinkel in 36 Azimuthen beobachtet ist.

1) P. Drude, Wied. Ann. **32.** p. 607. 1887.

Die ersten Beobachtungen beziehen sich auf die Spaltfläche, die auch für die Tabellen I—IV benutzt ist. Sie war in der Nähe des Knicks des Krystalles (cf. p. 496) abgesägt, doch zeigten einzelne der Vertical- und Brachyaxe parallel verlaufende Streifungen, dass ihre krystallograpische Orientirung vollkommen die von ihren Begrenzungsflächen (Prismenflächen angezeigte war. Da die Beobachtungen sich über die Dauer von den ersten vier Tagen nach der Spaltung erstreckten, so änderte sich die Verzögerung Δ stark. Ich gebe daher hier nur die für ψ gewonnenen Zahlen. Dieselben sind die Mittel aus je fünf Beobachtungen; sie sind im Folgenden so angeordnet, dass oben und unten die beiden Hauptlagen stehen, in der $k$ten Reihe stehen die Azimuthe von der ersten Hauptlage an gerechnet:
$(k-1).10^0$, $180^0-(k-1).10^0$, $180^0+(k-1)10^0$, $360-(k-1)10^0$.

Tabelle XIX.

$\varphi = 70^0$. Analysator.

63° 42′	63° 12′	—	63° 28′	66° 14′	65° 19′	65° 59′	65° 10′
63 47	63 9	63° 21′	63 35	66 56	65 44	66 47	65 54
64 14	63 19	64 17	63 31	67 6	66 39	67 16	66 28
64 36	64 0	64 54	63 51	67 25	66 52	67 21	66 47
65 5	64 20	65 38	64 28	67 16	—	67 24	—

Es müssen die Zahlen derselben Reihe übereinstimmen. Dies ist nun in der Tabelle nicht der Fall, die erste und dritte, sowie zweite und vierte stimmen wohl für sich, aber nicht mit einander, die Differenzen erreichen 1^0, liegen also weit ausserhalb der Beobachtungsfehler. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Hauptlagen nicht optische Symmetrierichtungen sind. Es sollen die Lagen derselben ermittelt werden.

Es möge die vom Analysator angegebene Zahl, wenn das Azimuth der Einfallsebene einen Winkel a mit einer wirklichen optischen Symmetrierichtung S bildet, allgemein $f(a)$ sein, so muss sein:

$$f(a) = f(-a), \quad f\left(\frac{\pi}{2} + a\right) = f\left(\frac{\pi}{2} - a\right).$$

Nennt man den Winkel der krystallographischen Verticalaxe mit $S\,x$, und die in der Tabelle XIX angegebenen Zahlen A_h, $h = 0,1 \ldots 37$, so ist:

$$A_h = f(x + h \,.\, 10^0) = f(h \,.\, 10^0) + \varkappa \left[\frac{\partial f}{\partial a}\right]_{a = h \,.\, 10^0}.$$

Da nun: $f(a) = f(\pi + a)$,

so ist auch: $\left[\frac{\partial f}{\partial a}\right]_a = \left[\frac{\partial f}{\partial a}\right]_{\pi + a}$, d. h. $A_h = A_{18+h}$.

Dies erfüllt in der That die Tabelle XIX. Es ist ferner:

$$A_{18-h} = f(h \,.\, 10^0) + x \left[\frac{\partial f}{\partial a}\right]_{a = 18 - h \,.\, 10^0}.$$

Nun ist aber:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial a}\right]_{a = h \cdot 10^0} = \frac{A_{h+1} - A_h}{10}, \quad \left[\frac{\partial f}{\partial a}\right]_{a = 18 - h \cdot 10^0} = \frac{A_{18-h+1} - A_{18-h}}{10},$$

folglich: $x = 10 \dfrac{A_h - A_{18-h}}{A_{h+1} - A_h - A_{18-h+1} + A_{18-h}}$.

Setzt man:

$$A_h - A_{18-h} = D_h, \quad A_{h+1} - A_h = \Delta_h, \quad \Delta_h - \Delta_{18-h} = D'_h,$$

so wird: $x = 10 \dfrac{D_h}{D'_h}$.

Im Folgenden sind A_h und A_{18+h} zu Mittelwerthen vereinigt. Es ergibt sich dann folgende Rechnung:

Tabelle XX. $\varphi = 70^0$.

A_h	Δ_h	D'_h	D_h	x
63° 27′	7′	36′	12′	3,3°
63 34	41	33	50	15,1
64 15	30	66	50	7,6
64 45	36	74	57	7,7
65 21	45	96	51	5,3
66 6	45	54	62	11,5
66 51	20	56	38	6,8
67 11	12	14	33	23,5
67 23	− 3	—	—	—
67 20	−30	—	—	—
66 50	−17	—	—	—
66 33	−44	—	—	—
65 49	−34	—	—	—
65 15	−51	—	—	—
64 24	−29	—	—	—
63 55	−30	—	—	—
63 25	− 3	—	—	—
63 22	+ 5	—	—	—
63 27	—	—	—	—

Wird aus den Werthen x das Mittel genommen, nur der letzte, offenbar falsche Werth ausgeschlossen, so folgt:

$$x = 8{,}2^0.$$

Der Compensator würde eine Abweichung der optischen von den krystallographischen Symmetrieaxen in demselben Sinne und ungefähr derselben Grösse geben.

Um ganz sicher zu sein, habe ich für $\varphi = 85^0$ an demselben Spaltstück analoge Beobachtungen gemacht. Da der Compensator in beiden Hauptlagen fast identische Resultate ergibt, so brauchte nur der Analysator eingestellt zu werden.

Es ergab sich:

$x = 4{,}5^0$; 11,4; —; 1,6; 7,1; 6,0; 10,8; —; Mittel 6,9°.

Die Beobachtungen sind hier, weil der Einfallswinkel sehr gross, und daher die reflectirte Intensität klein ist, mit grösseren Fehlern behaftet, als bei $\varphi = 70^0$. Indess auch hier zeigt sich die genannte Abweichung in demselben Sinne und fast derselben Grösse.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass die Nähe des Knicks dieselbe verursachte; als Mittel aus Tabelle XX und XXI erhält man für x 7,5°, und dies ist genau der Winkel, den die Verticalaxe des Knickes mit der eigentlichen des Krystalls bildete. Die Streifungen der Spaltfläche liessen allerdings, wie schon oben gesagt ist, nicht auf eine falsche Orientirung schliessen.

Um diesen eventuellen Einfluss constatiren zu können, wurden die Beobachtungen für $\varphi = 70^0$ an einem Stück wiederholt, welches möglichst weit vom Knick entfernt lag. Auch hier gab der Compensator keine sicheren Resultate; es zeigten sich nämlich bei Drehung von T um 180° verschiedene relative Verzögerungen. Der Grund war der, dass das Spaltstück mit Watte lose einmal abgewischt war; dadurch waren optisch verschiedene Partien entstanden, und je nach Drehung von T wurde bald von einem, bald von anderen Theilen reflectirt, da das einfallende Lichtbündel nicht genau die Mitte des Spaltstückes traf. Dass dies wirklich die Ursache war, wurde dadurch constatirt, dass es durch geeignete Parallelverschiebung des Stückes, was bei der Construc-

tion des Liebisch'schen Totalreflectometers ermöglicht ist, erreicht werden konnte, dass bei Drehung von T um 180^0 die vom Compensator angegebenen Zahlen gleich wurden und bei noch weiterer Verschiebung des Schlittens in einem dem früheren entgegengesetzten Sinne voneinander abwichen.[1])

Aus den Beobachtungen für ψ folgte so bei $\varphi = 70^0$:

$x = 2{,}4^0$; $-1{,}0$; 5,5; 4,5; 2,6; 3,1; 1,3; 19,0[2]); Mittel $x = 2{,}6^0$.

Es ergibt sich hier in der That ein kleinerer Werth für x, der aber noch trotzdem von 0 wesentlich abweicht.

Um auch den Compensator bei Auffindung der Symmetrierichtungen einmal benutzen zu können, wurde noch eine Messung für $\varphi = 70^0$ vorgenommen drei Tage nach der Spaltung im Laufe einer Stunde an einem Stück, welches zwischen den beiden vorigen lag. Es wurde nur immer eine Beobachtung gemacht, die Zahlen sind daher relativ unsicher.

Aus den Angaben des Analysators folgte:

$x = 13{,}6^0$; 16,2; 11,9; 8,9; 7,8; 8,4; 3,9; 3,7; Mittel $x = 9{,}3^0$.

Nach dem Compensator folgte:

$x = 7{,}3^0$; 18,0; 15,7; 17,9; 15,0; 22,0; 17,1; 10,0; Mittel $x = 15{,}4^0$

Ich möchte den Werth $x = 9{,}3^0$ für wahrscheinlicher halten, als den letzten. Wenn man auch den einzelnen Bestimmungen keine grosse Genauigkeit beilegt, so geht doch mit Evidenz hervor, dass die optischen Symmetrierichtungen einen gewissen Winkel mit den krystallographischen machen, der Schwankungen in den verschiedenen Stellen des Krystalls unterworfen ist. Die Abweichung der Symmetrieaxen von der krystallographischen sogenannten Verticalaxe in dem Sinne der Abweichung der Verticalaxe des Knickes ist absolut sicher, da nur in einem einzigen Falle x negativ gefunden ist (cf. 7. Zeile). Optisch würde hiernach der Antimonglanz eine niedere Symmetrie besitzen, mindestens die

1) Die geringste Politur zeigte sich von merkbarem Einfluss. Für diese Fläche zeigte der Compensator ursprünglich bei $\varphi = 70^0$: 37,76, resp. 37,07 in den beiden Hauptlagen, nachdem die Fläche fünf Minuten lose mit einem Lederlappen, auf welchem sich Pariser Roth befand, gerieben war, zeigte der Compensator 37,56, resp. 37,02.

2) Dieser Werth ist beim Mittel ausgeschlossen.

des monoklinen Systems. In diesem Falle könnte schon Δ andere Symmetrierichtungen zeigen als ψ, wie es zuletzt beobachtet ist. Wie diese optische Anomalie zu erklären ist, hat mehr krystallographisches Interesse.

Es will auf den ersten Blick scheinen, als ob nun alle vorigen Bestimmungen in den beiden Hauptlagen keinen Werth hätten, da nicht in den wirklichen Hauptlagen beobachtet ist; da aber in ihnen Maxima, resp. Minima stattfinden, so ändern sich ψ und Δ in ihrer Umgebung so wenig, dass es völlig unbedenklich ist, die angeführten Werthe als den eigentlichen Hauptlagen entsprechend anzunehmen. Es sind wiederholt ψ und Δ in den berechneten Hauptlagen bestimmt, und nie hat sich eine ausserhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fallende Abweichung von den in den krystallographischen Hauptlagen beobachteten ergeben.

Formeln zur Berechnung der Beobachtungen.

Von der letzthin constatirten Abweichung der optischen Symmetrieaxe geben natürlich die Formeln der rhombischen Krystalle keine Rechenschaft. Ich will nun aber nicht hier die für monokline gültigen anwenden, sondern wie bisher die für rhombische Krystalle, nur unter der Voraussetzung, dass die Axen s_1, s_2 mit den zuletzt bestimmten Symmetrierichtungen coincidiren.

In der Bezeichnung weise ich auf eine frühere Arbeit zurück.[1]) Es handelt sich hauptsächlich um die Bestimmung von ϑ und χ, welche dort im Formelsystem (41) auftreten[2]). Schliesst die Einfallsebene mit s_1 einen Winkel ζ ein, so wird[3]):

$$\alpha_{11} = \alpha\cos^2\zeta + \beta\sin^2\zeta, \qquad \alpha_{22} = \alpha\sin^2\zeta + \beta\cos^2\zeta, \qquad \alpha_{33} = \gamma,$$
$$\alpha_{23} = 0, \qquad \alpha_{31} = 0, \qquad \alpha_{12} = (\alpha - \beta)\sin\zeta\cos\zeta.$$

Aus den dortigen[4]) Formeln 37 und 38 bestimmt sich dann, wenn man α^2 gegen 1 vernachlässigt:

$$\operatorname{tg}^2\chi_o = \alpha\sin^2\varphi\,[1 + \sin^2\varphi\,(\alpha\sin^2\zeta + \gamma\cos^2\zeta)]\,^{5)},$$
$$\operatorname{tg}^2\chi_e = \beta\sin^2\varphi\,[1 + \sin^2\varphi\,(\gamma\sin^2\zeta + \beta\cos^2\zeta)],$$

1) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 584. 1887.
2) l. c. p. 308.
3) l. c. p. 586.
4) l. c. p. 605.
5) Ueber die Bezeichnung χ_o, χ_e, ϑ_o, ϑ_e cf. l. c. p. 608.

$$\operatorname{tg}\vartheta_o = \operatorname{cotg}\zeta\left(1 + \alpha\sin^2\varphi\,\frac{\gamma-\alpha}{\alpha-\beta}\right),$$

$$\operatorname{tg}\vartheta_e = -\operatorname{tg}\zeta\left(1 - \beta\sin^2\varphi\,\frac{\gamma-\beta}{\alpha-\beta}\right).$$

Im Folgenden sollen auch Glieder der Ordnung α gegen 1 vernachlässigt werden, d. h. es soll dieselbe Näherung gemacht werden, mit deren Hülfe aus den Formeln (7) und (8) α und β berechnet sind, und die sich schon sehr genau den wirklichen Verhältnissen anschloss. Es wird dann[1])

$$(11)\begin{cases} A_1^o - A_3^o = \dfrac{\sin\zeta}{\cos\varphi}, & A_1^e - A_3^e = \dfrac{\cos\zeta}{\cos\varphi}, \\ A_2^o + A_4^o = \cos\zeta, & A_2^e + A_4^e = -\sin\zeta, \\ A_1^o + A_3^o = \sqrt{\alpha}\sin\zeta, & A_1^e + A_3^e = \sqrt{\beta}\cos\zeta, \\ A_2^o - A_4^o = \sqrt{\alpha}\,\dfrac{\cos\zeta}{\cos\varphi}, & A_2^e - A_4^e = -\sqrt{\beta}\,\dfrac{\sin\zeta}{\cos\varphi}. \end{cases}$$

Man kann nun $r = R_s/R_p$ bilden[2]) und findet so:

$$r = \frac{-1+\cos^2\zeta\left(\dfrac{\sqrt{\alpha}}{\cos\varphi}-\sqrt{\beta}\cos\varphi\right)+\sin^2\zeta\left(\dfrac{\sqrt{\beta}}{\cos\varphi}-\sqrt{\alpha}\cos\varphi\right)+2\,(\sqrt{\alpha}-\sqrt{\beta})\sin\zeta\cos\zeta}{1+\cos^2\zeta\left(\dfrac{\sqrt{\alpha}}{\cos\varphi}-\sqrt{\beta}\cos\varphi\right)+\sin^2\zeta\left(\dfrac{\sqrt{\beta}}{\cos\varphi}-\sqrt{\alpha}\cos\varphi\right)-2\,(\sqrt{\alpha}-\sqrt{\beta})\sin\zeta\cos\zeta}$$

und daraus:

$$R = \frac{1+r}{1-r} = \frac{\cos^2\zeta\left(\dfrac{\sqrt{\alpha}}{\cos\varphi}-\sqrt{\beta}\cos\varphi\right)+\sin^2\zeta\left(\dfrac{\sqrt{\beta}}{\cos\varphi}-\sqrt{\alpha}\cos\varphi\right)}{1-2\,(\sqrt{\alpha}-\sqrt{\beta})\sin\zeta\cos\zeta}.$$

Wird auch noch $(\sqrt{\alpha}-\sqrt{\beta})\sin 2\zeta$ gegen 1 vernachlässigt, was im Maximum einen Fehler von 2 Proc. macht und die Formel sehr vereinfacht, so wird:

$$(12) \qquad R = \cos^2\zeta\,.\,R_1 + \sin^2\zeta\,.\,R_2,$$

wo R_1 und R_2 die Werthe sind, die R in den beiden Hauptlagen für $\zeta = o$ und $\zeta = \pi/2$ besitzt.

Nach der Formel (12) sind die letzthin (p. 527) erwähnten Beobachtungen bei $\varphi = 70^0$ berechnet. Es ist am bequemsten, $x = 10^0$ zu nehmen. Es ist demgemäss mit A_{17} statt mit A_0 begonnen; im Folgenden ist die Anordnung getroffen, dass auf gleichen Reihen Werthe mit supplementären Azimuthen stehen, die also gleich sein müssen.

1) l. c. p. 608.
2) l. c. p. 609.

Tabelle XXI.

Analysator		Mittel	ψ	Compensator −36,00		Mittel	$\varDelta$
63° 32′	—	63° 32′	15° 29′	125	—	125	22° 48′
63 32	63° 39′	63 35	15 32	123	122	123	22 26
64 6	63 55	64 0	15 57	117	119	118	21 25
64 31	64 32	64 32	16 29	104	110	107	19 10
64 56	65 6	65 1	16 58	97	100	98	17 23
65 31	65 46	65 39	17 36	86	92	89	15 31
66 0	66 29	66 14	18 11	76	81	79	13 31
66 35	66 59	66 47	18 44	70	71	71	11 54
66 33	67 17	67 5	19 2	68	69	68	11 18
67 12	—	67 12	19 9	65	—	65	10 42

In der That stimmen die Zahlen derselben Reihe so gut überein, dass es unbedenklich erscheint, $x = 10^0$ zu wählen.

Nach den hier angegebenen ψ und $\varDelta$ sind die R nach Formel (9) berechnet, andererseits nach (12). Die Resultate sind in Tabelle XXII zusammengestellt. Es ist dabei gesetzt:

$$R = M + Ni,$$

wo M und N reell sein sollen.

Tabelle XXII.

φ	M beobachtet	M berechnet	N beobachtet	N berechnet
0°	0,5816	0,5816	0,1352	0,1352
10	0,5800	0,5788	0,1333	0,1334
20	0,5691	0,5707	0,1294	0,1278
30	0,5543	0,5581	0,1180	0,1193
40	0,5414	0,5430	0,1088	0,1090
50	0,5255	0,5266	0,0992	0,0979
60	0,5108	0,5112	0,0879	0,0874
70	0,4975	0,4988	0,0786	0,0790
80	0,4906	0,4907	0,0753	0,0735
90	0,4877	0,4877	0,0715	0,0715

Die Uebereinstimmung ist völlig befriedigend. Die Resultate sind graphisch dargestellt auf Tafel VII, in einem Quadranten sind die Kreuzchen, welche die beobachteten Werthe darstellen, nur da gezeichnet, wo überhaupt bei dem dort angewandten Maassstabe eine Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung sichtbar war. N stellt wesentlich den Gang der Verzögerung, M den von $\cos 2\psi$ dar. Die Curve für die Verzögerung würde dieselbe Gestalt besitzen, als die für N.

Resultate.

1. Die auf Grund der Voigt'schen Lichttheorie für Krystalle entwickelten Formeln stehen völlig in Einklang mit Beobachtungen am Antimonglanz.

2. Der Antimonglanz besitzt in Richtung der Vertical-, resp. Brachyaxe für Natriumlicht die Brechungsexponenten 5,17, resp. 4,49 und die Absorptionscoëfficienten 0,740, resp. 0,795.

3. Das Mineral bedeckt sich mit der Zeit an der Luft auf seinen Spaltungsflächen mit einer Oberflächenschicht, welche die Undurchsichtigkeit erhöht, aber den Brechungsindex nicht wesentlich ändert.

4. Die optischen Symmetrieaxen der Spaltungsfläche des Antimonglanzes bilden gewisse Winkel mit seinen krystallographischen Symmetrieaxen.

Phys. Inst. zu Göttingen, Wintersemester 1887/88.

VI. *Ueber die Compressibilität des Sylvins, des Steinsalzes und der wässerigen Chlorkaliumlösungen; von W. C. Röntgen und J. Schneider.*

Wir gestatten uns, im Folgenden die Fortsetzung unserer Untersuchung über die Compressibilität mitzutheilen. Da die Versuchsmethode in unseren früheren Abhandlungen[1]) beschrieben wurde, so können wir uns auf eine Mittheilung der neuen Resultate beschränken.

Früher bestimmte, in der folgenden Arbeit benutzte Werthe.

Inhalt des Piëzometers II bei 17,95° bis zum Theilstrich 4,0 der Scala	62,753 ccm
Normalquerschnitt der Capillare des Piëzometers II	0,003 604 qcm
Calibercorrection der beiden Capillaren, vgl. Wied. Ann. **29**. p. 174. 1886.	
Verhältniss der durch gleichen Druck in den mit Wasser gefüllten Piëzometern I und II erzeugten, auf Normalcalibermaass reducirten Depressionen	1,0418

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29**. p. 165. 1886; **31**. p. 1000. 1887; **33**. p. 644. 1888.

Correction der in Piëzometer II beobachteten Depressionen, durch das Steigen des Wassers in der Gabel veranlasst	+ 0,0099 cm
N.B. Die übrigen Correctionen kommen bei den folgenden Versuchen nicht in Betracht.	
Scheinbare Compressibilität des Wassers bei 17,95° im Piëzometer II	0,000 044 13 Atm.$^{-1}$
Mittlere Dichte der Luft bei den Wägungen . .	0,001 2 g cm^{-3}
Die Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen wurde der Tab. 4 in Kohlrausch's Leitfaden, 6. Aufl., entnommen.	

Versuche über die Compressibilität des Steinsalzes.

A. Hülfsbeobachtungen.

1) Dichte der concentrirten NaCl-Lösung, welche das Steinsalz im Piëzometer II umgab. Die Wägungen des Sprengel'schen Pyknometers ergaben vor der Reduction auf den luftleeren Raum:

Pyknometer leer	18,0649 g
„ mit Wasser von 17,1°	29,1564 g
„ „ Lösung „ 18,0°	31,4765 g
Daraus ergibt sich die gesuchte Dichte der Lösung bei 18,0° zu	1,2075 g cm^{-3}.

Dieser hohe Werth (im Vergleich zu dem Werthe der Dichte einer concentrirten Lösung von reinem NaCl = 1,2011) ist durch die Entstehungsweise der betreffenden Lösung zu erklären. Dieselbe wurde durch sehr lange fortgesetztes Einkochen einer Lösung von käuflichem NaCl erhalten[1]) und enthielt infolge dessen nachweislich nicht unbeträchtliche Mengen von anderen Salzen; übersättigt war die Lösung keineswegs. Es ist nicht überflüssig, zu bemerken, dass diese Beimengung fremder Salze auf die Versuche über die Compressibilität des Steinsalzes keinen schädlichen Einfluss ausüben. In der That lieferten diese Versuche fast genau denselben Werth für die Compressibilität des Steinsalzes, wie die früheren, bei welcher eine reine concentrirte Lösung verwendet wurde.

2) Relative scheinbare Compressibilität der concentrirten NaCl-Lösung. Die Beobachtung beider Piëzometer führte zu folgenden Resultaten.

1) Vgl. unten p. 537 die Versuche mit NaCl-Pulver.

Reihenfolge der Ables.	Stand im Piëzometer I	Stand im Piëzometer II	Beobacht. Zeit	Bemerkungen
1	19,880 cm	6,320 cm	10h 30m	Temp. = 17,87°
2	26,160 „	9,870 „	45	
3	19,865 „	6,350 „	46,5	
4	19,835 „	6,150 „	11 0	
5	27,225 „	10,360 „	15	
6	19,820 „	6,210 „	17	
7	19,780 „	6,005 „	30	
8	19,565 „	1,120 „	4 54	Neue Füllung des Piëzom. II
9	25,170 „	4,365 „	5 9	
10	19,560 „	1,165 „	11	Temp. = 17,95°
11	19,540 „	1,015 „	26	
12	26,270 „	4,930 „	29	
13	19,530 „	1,070 „	41	
14	19,515 „	0,920 „	54	
15	26,765 „	5,155 „	6 9	
16	19,510 „	1,035 „	10	
17	19,485 „	0,865 „	24	

Aus diesen Beobachtungen leiten wir folgende Tabelle ab:

Aus den Ablesungen	Auf Normalcalibermaass reduc. Niveausenkungen in	
	Piëzometer I	Piëzometer II
1, 2 u. 4	6,300 cm	3,648 cm
4, 5 u. 7	7,421 „	4,298 „
8, 9 u. 11	5,614 „	3,251 „
11, 12 u. 14	6,739 „	3,912 „
14, 15 u. 17	7,265 „	4,206 „
Summe:	33,339 cm	19,315 cm

Multiplicirt man 33,339 mit 1,0418, so erhält man die Summe der Senkungen, welche man im Piëzometer II beobachtet haben würde, wenn dasselbe mit Wasser gefüllt gewesen wäre; addirt man zu diesem Producte, sowie zu 19,315 den fünffachen Betrag der Correction für das Steigen des Wassers in der Gabel (0,0099 cm) und dividirt schliesslich die erste so erhaltene Summe in die zweite, so erscheint der Werth 0,5567 der relativen scheinbaren Compressibilität der Lösung.[1]) Dass dieser Werth beträchtlich kleiner ist, als der früher für eine reine Lösung gefundene (0,5663) wird nach dem unter 1) Gesagten nicht auffällig sein.

3) Dichte des Steinsalzes. Dieselbe wurde, abgesehen von einer ersten in Wied. Ann. **31.** p. 1005. 1887 mit-

1) Es wird genügen, wenn wir dieses einfache Rechnungsverfahren nur einmal ausführlich angeben.

getheilten, infolge der geringen Menge Steinsalz, welches das kleine Pyknometer aufnehmen konnte, nicht sehr genauen Bestimmung, zweimal bestimmt; zwischen beiden Versuchen lag ein Zeitraum von ungefähr 6 Monaten. Das früher benutzte Pyknometer wurde durch das Piëzometer II ersetzt und zur Dichtebestimmung alle Steinsalzstücke verwendet, welche zu den Compressionsversuchen dienten.

Die ersten Wägungen ergaben folgende scheinbare Massen:

Piëzometer II leer . . . . 63,765 g
„ „ mit Steinsalzstücken . . . . 133,970 g
„ „ „ „ und Lösung bei 18,4° bis zum Theilstrich 0,8 . . . . 170,537 g.

Daraus berechnet man mit Hülfe der Dichte der Lösung (1,2073 bei 18,4°) und des Inhaltes des Piëzometers (62,764 bis zum Theilstrich 0,8) das Volumen des Steinsalzes = 32,439 ccm und die Dichte desselben bei 18,4° = 2,1644 g cm^{-3}.

Die zweite Bestimmung, bei welcher eine andere Lösung, aber dasselbe Steinsalz verwendet wurde, lieferte Folgendes:

Piëzometer II leer . . . . 66,2085 g [1])
„ „ mit Steinsalzstücken . . . . 132,2452 g
„ „ „ „ und Lösung bei 18,35° bis zum Theilstrich 6,4 . . . . 171,0250 g.

Die Dichte der neu bereiteten NaCl-Lösung wurde bei 18,4° = 1,2048 g cm^{-3} gefunden; mit diesem Werthe und dem Inhalte des Piëzometers II (62,744 bis zum Theilstrich 6,4) erhält man für das Volumen des Steinsalzes 30,529 ccm und für die Dichte desselben bei 18,35°: 2,1640 g cm^{-3}.

Das arithmetische Mittel aus den beiden für die Dichte gefundenen Werthe: 2,1642 wird als richtig angenommen. Die ungefähr 0,5 cm dicken Stäbchen verschiedener Länge waren von einem grossen, klaren Krystall abgespalten; von jedem wurde mit Hülfe der Lupe festgestellt, dass es keine Sprünge oder Hohlräume enthielt, und wir überzeugten uns

1) Die Verschiedenheit der zu verschiedenen Zeiten gefundenen Massen des Piëzometers II rührt daher, dass das eine mal die Scala und ihre Befestigung mitgewogen wurde, das andere mal nicht. Aehnlich verhält es sich bei den Wägungen des Pyknometers; die dort auftretenden Unterschiede erklären sich durch die Verschiedenheit des Platinhäkchens, an welchem das Pyknometer aufgehängt wurde.

jedesmal auf das Sorgfältigste, dass in dem mit Steinsalz und Lösung gefüllten Piëzometer keine Luftbläschen vorhanden waren.

B. Compressibilitätsbestimmungen.

1) Compressibilität der Steinsalzstäbchen. Das Piëzometer II war mit Steinsalzstäbchen und der unter A. 1) beschriebenen Lösung gefüllt. Die Beobachtung der beiden Piëzometer lieferte folgende Ergebnisse.

Reihenfolge der Ables.	Stand im Piëzometer I	Stand im Piëzometer II	Beobacht. Zeit	Bemerkungen
1	18,470 cm	6,300 cm	5^h 45^m	Die mittlere Temperatur betrug 18,4^0
2	25,220 „	8,390 „	6 0	
3	18,540 „	6,440 „	1	
4	18,560 „	6,410 „	15	
5	25,245 „	8,465 „	30	
6	18,620 „	6,540 „	32	
7	18,635 „	6,500 „	45	
8	25,300 „	8,560 „	7 0	
9	18,670 „	6,630 „	1,5	
10	18,690 „	6,580 „	15	
11	25,065 „	8,535 „	30	
12	18,735 „	6,645 „	45	
13	20,145 „	7,065 „	55	
14	18,750 „	6,660 „	8 5	
15	19,990 „	7,040 „	15	
16	18,765 „	6,670 „	25	

Aus diesen Beobachtungen erhalten wir folgende Tabelle.

Aus den Ablesungen	Auf Normalcalibermaass reduc. Niveausenkungen in Piëzometer I	Piëzometer II
1, 2 u. 4	6,697 cm	2,040 cm
4, 5 u. 7	6,639 „	2,017 „
7, 8 u. 10	6,629 „	2,027 „
10, 11 u. 12	6,344 „	1,929 „
Summe:	26,309 cm	8,013 cm

Rechnet man in der auf p. 533 angegebenen Weise, so erhält man für die relative, scheinbare Compressibilität der Mischung den Werth 0,2935.

Die Versuche mit geringerem Druck ergeben fast dasselbe, folglich enthielt das Piëzometer II keine Luftbläschen.

Um nun die gesuchte relative, scheinbare Compressibilität des Steinsalzes zu berechnen, müssen die Volumina der Stäbchen und der Lösung, welche das Piëzometer enthielt, be-

kannt sein. Um diese zu erhalten, wurden folgende Wägungen ausgeführt:

Piëzometer II leer	63,765 g
Piëzometer II mit Steinsalzstücken . .	133,970 „

Aus diesen scheinbaren Massen und der Dichte des Steinsalzes ergibt sich das Volumen der Stäbchen zu 32,453 ccm; da der Inhalt des Piëzometers 62,764 ccm betrug, so füllte die Lösung einen Raum von 30,311 ccm aus. Mit Hülfe dieser Werthe und der unter A 2) gefundenen Compressibilität der Lösung findet man die relative, scheinbare Compressibilität des Steinsalzes bei $18,4^0 = 0,0477$.

Eine erste Bestimmung dieser Constante haben wir bereits vor einem Jahre veröffentlicht.[1]) Es ergab sich damals der Werth 0,049. Da seitdem der Inhalt des Piëzometers II und die Dichte des Steinsalzes genauer ermittelt wurden, so wird es nöthig sein, die Berechnung mit diesen besseren Werthen nochmals auszuführen. Legen wir also die auf p. 1004 der citirten Arbeit mitgetheilten Compressionsversuche zu Grunde und verfahren in der oben angegebenen Weise, so erhalten wir aus jenen früheren Versuchen für die relative, scheinbare Compressibilität des Steinsalzes bei $17,9^0$ den Werth 0,0475.

Bemerkenswerth ist die sehr gute Uebereinstimmung der beiden, aus zwei verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Werthe untereinander; wenn man bedenkt, dass Dichte und Compressibilität der Lösungen, welche das Salz umgaben, in beiden Fällen verschieden waren, und dass kleine Fehler in der Bestimmung der Grössen, aus welchen das Resultat berechnet wurde, dieses Resultat mitunter sehr stark beeinflussen können, so wird man angesichts dieser Uebereinstimmung der Versuchsmethode Zuverlässigkeit nicht absprechen können.

Das arithmetische Mittel 0,0476 halten wir für den richtigen Werth der relativen, scheinbaren Compressibilität des Steinsalzes bei 18^0. Multiplicirt man denselben mit der von uns bei $17,95^0$ gefundenen scheinbaren Compressibilität des Wassers: 0,000 044 13 Atm.^{-1}, so erhält man für die

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. 31. p. 1003. 1887.

scheinbare Compressibilität des Steinsalzes bei 18° **0,000 002 10** Atm.$^{-1}$

Durch Addition der Deformationsconstante des Piëzometers II zu dem soeben angegebenen Werthe würde man die wirkliche Compressibilität des Steinsalzes erhalten. Nun haben wir aber, wie schon mehrfach mitgetheilt wurde, diese Constante nicht direct bestimmen können; dagegen sind wir in unserer früheren Arbeit[1]) auf zwei verschiedenen, indirecten Wegen zu einem Werthe für jene Constante gekommen; erstens, indem wir die Voigt'schen Beobachtungen über die Elasticität des Steinsalzes zu Grunde legten, und zweitens, indem wir von der Grassi'schen Bestimmung der Compressibilität des Wassers bei 18° ausgingen. Da beide Wege zu fast genau demselben Resultat führten (0,000 002 10 Atm.$^{-1}$), so dürfte dasselbe nicht viel von dem wahren Werth abweichen, und haben wir es als das augenblicklich zuverlässigste bezeichnet und adoptirt. Nach wie vor besteht aber noch immer das Bedürfniss nach neuen, zuverlässigen Bestimmungen der wirklichen Compressibilität des Wassers; dasselbe dürfte sogar jetzt noch dringender geworden sein.

2) Compressibilität von NaCl-Pulver. Dasselbe wurde durch Einkochen einer Lösung von käuflichem Kochsalz erhalten; nach dem Erkalten wurde das Salz mit der Mutterlauge in das Piëzometer II gebracht. Die Compressionsversuche ergaben:

Reihenfolge der Ables.	Stand im Piëzometer I	Stand im Piëzometer II	Beobacht. Zeit	Bemerkungen
1	18,070 cm	3,010 cm	8h 20m	Mittlere Temp. = 18,4°.
2	24,635 „	5,225 „	35	
3	18,090 „	3,100 „	36	
4	18,080 „	3,040 „	50	
5	24,720 „	5,260 „	9 5	
6	18,100 „	3,120 „	7	
7	18,100 „	3,070 „	20	
8	19,170 „	3,430 „	30	
9	18,100 „	3,080 „	30,5	
10	18,100 „	3,080 „	40	
11	24,900 „	5,350 „	55	
12	18,130 „	3,160 „	56,5	

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **31.** p. 660. 1887.

Reihenfolge der Ables.	Stand im Piëzometer I	Stand im Piëzometer II	Beobacht. Zeit	Bemerkungen
13	18,130 cm	3,120 cm	10^h 10^m	Mittlere Temp. = 18,4°.
14	25,145 „	5,455 „	25	
15	18,150 „	3,200 „	27	
16	18,140 „	3,135 „	40	
17	19,165 „	3,465 „	50	
18	18,140 „	3,140 „	51	
19	18,135 „	3,130 „	11 0	
20	24,925 „	5,390 „	15	
21	18,160 „	3,210 „	16	
22	18,155 „	3,160 „	30	

Wir leiten daraus folgende Tabelle ab:

Aus den Ablesungen	auf Normalcalibermaass reduc. Niveausenkungen in Piëzometer I	Piëzometer II
1, 2 u. 4	6,548 cm	2,181 cm
4, 5 u. 7	6,619 „	2,186 „
10, 11 u. 13	6,775 „	2,230 „
13, 14 u. 16	7,000 „	2,306 „
19, 20 u. 22	6,770 „	2,225 „
Summe:	33,712 cm	11,128 cm

In der auf p. 533 angegebenen Weise erhält man aus diesen Werthen die relative, scheinbare Compressibilität der Mischung = 0,3178.

Die Wägungen des Piëzometers II ergaben folgende scheinbare Massen:

Piëzometer II leer . . . . 63,765 g
Piëzometer II mit Salz und Lösung bei 18,4°
bis zum Theilstrich 3,1 . . . . 168,505 „

Die Dichte des Salzes wurde gleich der Dichte des Steinsalzes angenommen = 2,1642 g cm^{-3}; die Dichte der Lösung bei 18,4° = 1,2073 g cm^{-3} gesetzt (vgl. p. 532). Der Inhalt des Piëzometers bis zum Theilstrich 3,1 beträgt 62,753 ccm. Mit Hülfe dieser Werthe finden wir das Volumen des NaCl-Pulvers zu 30,449 ccm und das der Lösung zu 32,304 ccm.

Die relative, scheinbare Compressibilität der Lösung fanden wir (p. 533) gleich 0,5567; setzt man diesen Werth in die Rechnung ein, so ergibt sich 0,0643 für die relative scheinbare und 0,000 002 84 $Atm.^{-1}$ für die scheinbare Compressibilität des durch starkes Einkochen der Lösung erhaltenen NaCl-Pulvers.

Auffällig ist, dass dieser Werth nicht unbeträchtlich grösser ist als der, den wir oben für die Compressibilität von Steinsalzstäbchen fanden; die wirkliche Compressibilität des Pulvers würde nach unseren Versuchen um ungefähr 15 Proc. grösser sein als die der Steinsalzstäbchen. Ueber die Ursache dieser Ergebnisse wird man aber nicht lange im Unklaren sein können. Durch Vermehrung des Druckes nimmt die bei Atmosphärendruck gesättigte Lösung noch Salz auf (Möller, Sorby, Braun) und dabei findet eine Contraction statt (Kremers, Gerlach). Diese Contraction fügt sich zu der durch den Druck direct erzeugten Volumenverminderung und hat daher zur Folge, dass die Compressibilität zu gross gefunden wird. Dass nun die Lösung, welche die Steinsalzstäbchen umgibt, nicht stets die dem Druck entsprechende Concentration besitzt, ist unzweifelhaft sicher; denn sonst müssten, wie die Rechnung ergibt, die beobachteten Senkungen im Piëzometer II um ca. 0,3 cm zu gross sein, was nach den mitgetheilten und den von uns noch besonders angestellten Versuchen nicht der Fall ist. Auch wird man schon von vornherein zugeben, dass ein derartiges Verhalten der Lösung wenig wahrscheinlich ist. Ersetzt man folglich die Stäbchen durch Pulver und vergrössert so die Berührungsfläche zwischen Salz und Lösung, so wird das eintreten müssen, was thatsächlich beobachtet wurde, d. h. es muss die Compressibilität des Pulvers scheinbar grösser sein als die der Stäbchen.

Das gefundene Resultat verleiht den Versuchen mit NaCl-Pulver eine besondere Bedeutung: sie beweisen nämlich, dass die mit Steinsalzstäbchen erhaltenen Werthe der Compressibilität nicht merklich durch die besprochene Fehlerquelle gefälscht sind. Berechnet man aus der beobachteten Verschiedenheit der Compressibilitäten des Pulvers und der Stäbchen die Menge Salz, welche die Lösung bei der Druckerhöhung von dem Pulver mehr aufnimmt, als von den Stäbchen, so findet man, dass dieselbe ungefähr den achten Theil beträgt derjenigen, welche die Lösung bis zur völligen Sättigung aufnehmen könnte. Da nun die Oberfläche des Pulvers mehr als hundertmal grösser ist als die der Stäb-

chen und die Lösung, welche die Stäbchen umgibt, bei weitem nicht immer gesättigt ist, so kann dieselbe bei Druckzunahme überhaupt nur sehr wenig Salz aufgenommen haben.

Es schien uns mit Rücksicht auf das Obenstehende wünschenswerth, einige Compressionsversuche mit pulverisirtem Steinsalz anzustellen. Von demselben Krystall, aus welchem die Stäbchen geschnitten waren, wurde ein Stück im Mörser zerstossen und zusammen mit der bei den obigen Versuchen benutzten Lösung zerrieben. Diese Mischung wurde dann auf ihre Compressibilität untersucht.

3. Compressibilität von Steinsalzpulver.

Reihenfolge der Ables.	Stand im Piëzometer I	Stand im Piëzometer II	Beobacht. Zeit	Bemerkungen
1	18,705 cm	8,260 cm	6^h 17^m	Mittlere Temp. = 18,3°.
2	25,545 „	10,235 „	32	
3	18,720 „	8,320 „	33	
4	18,690 „	8,250 „	47	
5	20,235 „	8,680 „	55	
6	18,690 „	8,255 „	55,5	
7	18,680 „	8,235 „	7 3	
8	18,730 „	8,320 „	8 42	Am folgenden Tage.
9	25,095 „	10,160 „	57	
10	18,740 „	8,390 „	58	
11	18,735 „	8,330 „	9 12	
12	25,300 „	10,215 „	27	
13	18,740 „	8,380 „	28	
14	18,720 „	8,310 „	42	
15	25,725 „	10,320 „	57	
16	18,730 „	8,360 „	58,5	
17	18,705 „	8,290 „	10 12	
18	20,025 „	8,655 „	22	
19	18,690 „	8,280 „	22,5	
20	18,680 „	8,260 „	32	
21	18,575 „	3,545 „	11 45	Nachdem in der Capillare II etwas Lösung durch Wasser ersetzt war.
22	25,570 „	5,565 „	12 0	
23	18,570 „	3,580 „	1	
24	18,540 „	3,470 „	15	
25	24,465 „	5,510 „	30	
26	18,540 „	3,550 „	31	
27	18,530 „	3,460 „	45	
28	18,490 „	3,420 „	1 36	
29	25,655 „	5,515 „	51	
30	18,510 „	3,500 „	52	
31	18,480 „	3,400 „	2 6	

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich folgende Tabelle:

Aus den Ablesungen	Auf Normalcalibermaass reduc. Niveausenkungen in	
	Piëzometer I	Piëzometer II
1, 2 u. 4	6,838 cm	1,991 cm
8, 9 u. 11	6,354 „	1,846 „
11, 12 u. 14	6,564 „	1,906 „
14, 15 u. 17	7,003 „	2,032 „
21, 22 u. 24	7,003 „	2,041 „
24, 25 u. 27	6,911 „	2,029 „
28, 29 u. 31	7,161 „	2,087 „
Summe:	47,834 cm	13,932 cm

Aus diesen Zahlen findet man in der oben angegebenen Weise die relative scheinbare Compressibilität der Mischung = 0,2806.

Die Wägungen des Piëzometers II ergaben:

Piëzometer II leer . . . . 63,765 g
„ „ mit Salz und Lösung bei 18,2° bis zum Theilstrich 1,2 172,700 g

Der Inhalt des Piëzometers bis zum Theilstrich 1,2 beträgt: 62,762 ccm; mit Hilfe der oben gefundenen Dichten des Steinsalzes und der Lösung erhält man für das Volumen des Steinsalzpulvers 34,717 ccm, für dasjenige der Lösung 28,045 ccm. Schliesslich führen die beobachteten Compressibilitätscoëfficienten zu dem Werth 0,0576 für die relative scheinbare Compressibilität des Steinsalzpulvers. Dieser Werth, sowie denn auch selbstverständlich die scheinbare Compressibilität 0,000 002 54 Atm.^{-1} ist wiederum etwas grösser als der, welcher aus den Beobachtungen mit Steinsalzstücken erhalten wurde.

Versuche über die Compressibilität des Sylvins.

A. Hülfsbeobachtungen.

1) Dichte der concentrirten KCl-Lösungen.

Es wurden zwei verschiedene Lösungen I und II benutzt, beide waren durch Auflösen von KCl, welches von E. Merck in Darmstadt als chemisch rein bezogen war, hergestellt.

Die Dichte der Lösung I ergibt sich aus folgenden Wägungen (scheinbare Masse).

Pyknometer leer . . . . 18,0652 g
„ mit Wasser von 17,1° . . . . 29,1570 g
„ „ der Lösung I von 17,1° . 31,1174 g.

Man findet daraus die Dichte der Lösung I bei 17,1° = 1,1751 g cm^{-3}; bei 18,0° hätte man 1,1747 g cm^{-3} gefunden.

Für die Dichte der nicht vollständig gesättigten Lösung II erhielten wir den Werth 1,1731 g cm^{-3} bei 18,05° aus den folgenden Wägungen.

Pyknometer leer	18,0632 g
„ mit Wasser von 18,05° . . .	29,1528 g
„ „ der Lösung II von 18,05° .	31,0920 g.

2) Relative scheinbare Compressibilität der KCl-Lösung I.

Folgende Ablesungen wurden zum Zweck dieser Bestimmung an den Piëzometern gemacht:

Reihenfolge der Ables.	Stand im Piëzometer I	Stand im Piëzometer II	Beobacht. Zeit	Bemerkungen
1	19,145 cm	3,860 cm	9h 22	Mittlere Temp. = 18,3°.
2	25,540 „	8,320 „	37	
3	19,160 „	3,980 „	38	
4	19,155 „	3,900 „	52	
5	25,820 „	8,515 „	10 7	
6	19,150 „	3,865 „	22	
7	26,170 „	8,735 „	37	
8	19,135 „	3,840 „	52	
9	21,000 „	5,110 „	11 2	
10	19,095 „	3,770 „	12	
11	21,055 „	5,100 „	22	
12	19,070 „	3,700 „	32	
13	20,135 „	9,110 „	3 15	Eine Woche später mit neuer Füllung des Piëzom. II
14	26.580 „	13,545 „	30	
15	20,140 „	9,200 „	31	
16	20,100 „	9,050 „	45	
17	26,430 „	13,360 „	4 0	Mittlere Temp. = 18,0°.
18	20,080 „	9,065 „	1	
19	20,035 „	8,905 „	15	
20	26,445 „	13,265 „	30	
21	20,010 „	8,930 „	31,5	
22	19,970 „	8,765 „	45	
23	26,230 „	13,010 „	5 0	
24	19,970 „	8,790 „	0,5	
25	19,900 „	8,600 „	15	
26	21,960 „	9,965 „	26	
27	19,860 „	8,480 „	37	

Wir erhalten daraus die nachstehende Tabelle:

Aus den Ablesungen	Auf Normalcalibermaass reduc. Niveausenkungen in Piëzometer I	Piëzometer II
1, 2 u. 4	6,383 cm	4,428 cm
4, 5 u. 6	6,660 „	4,622 „
6, 7 u. 8	7,021 „	4,873 „
13, 14 u. 16	6,464 „	4,488 „
16, 17 u. 19	6,362 „	4,406 „
19, 20 u. 22	6,442 „	4,453 „
22, 23 u. 25	6,293 „	4,350 „
Summe:	45,625 cm	31,620 cm

Aus dieser Tabelle berechnen wir die relative scheinbare Compressibilität der concentrirten KCl-Lösung I bei 18,2° zu 0,6657.

3) Dichte des Sylvins. Um zu den Compressionsversuchen passende Sylvinstäbchen zu erhalten, opferten wir einen grösseren, durchaus reinen Krystall und verfuhren mit derselben Sorgfalt wie beim Steinsalz. Die Dichte dieser Stäbchen wurde zweimal bestimmt, das erste mal mit einem grösseren Pyknometer, das zweite mal mit dem Piëzometer selbst.

Bei der ersten Bestimmung fanden wir folgende scheinbare Massen:

Pyknometer leer	11,4608 g
„ mit Wasser von 18,6°	33,7251 g
„ „ Sylvin	31,8246 g
„ „ „ und Lösung I von 18,1°	45,9758 g.

Aus diesen Werthen ergibt sich die Dichte des Sylvins bei $18{,}1^0 = 1{,}9851\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$.

Die zweite Bestimmung lieferte folgendes:

Piëzometer II leer	66,290 g
„ „ mit Sylvin	123,306 g
„ „ „ „ und Lösung II bei 18,35° bis zum Theilstrich 0,4	163,195 g

und daraus die Dichte des Sylvins bei $18{,}35^0 = 1{,}9854\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$.

Beide zu sehr verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Lösungen erhaltenen Werthe stimmen sehr gut miteinander überein, und wir nehmen deshalb den Mittelwerth $1{,}9853\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$ als richtig an.

B. Compressibilitätsbestimmungen.

1) Compressibilität der Sylvinstäbchen. Das Piëzometer II war mit Sylvinstäbchen und der Lösung I gefüllt. Die Beobachtung lieferte folgende Werthe:

Reihenfolge der Ables.	Stand im Piëzometer I	Stand im Piëzometer II	Beobacht. Zeit	Bemerkungen
1	19,800 cm	3,520 cm	9h 10m	Mittlere Temp. = 18,1°.
2	22,100 "	4,450 "	20	
3	19,825 "	3,565 "	21	
4	19,825 "	3,550 "	30	
5	22,225 "	4,510 "	40	
6	19,835 "	3,565 "	50	
7	26,650 "	6,300 "	10 5	
8	19,845 "	3,700 "	6	
9	19,835 "	3,600 "	20	
10	26,690 "	6,320 "	35	
11	19,840 "	3,720 "	36	
12	19,815 "	3,600 "	50	
13	26,890 "	6,400 "	11 5	
14	19,830 "	3,710 "	6	
15	19,800 "	3,600 "	20	
16	26,730 "	6,330 "	35	
17	19,765 "	3,565 "	50	
18	22,315 "	4,560 "	12 0	
19	19,760 "	3,580 "	1	
20	19,755 "	3,540 "	10	
21	19,765 "	7,360 "	4 30	Am folgenden Tag, nachdem die Capill. II neu aufgesetzt war.
22	26,280 "	9,890 "	45	
23	19,775 "	7,440 "	46	
24	19,760 "	7,335 "	5 0	
25	26,235 "	9,850 "	15	
26	19,760 "	7,430 "	16	
27	19,740 "	7,305 "	30	
28	26,335 "	9,870 "	45	
29	19,740 "	7,410 "	46	
30	19,720 "	7,280 "	6 0	
31	21,830 "	8,090 "	10	
32	19,710 "	7,300 "	11	
33	19,700 "	7,250 "	20	

Aus diesen Beobachtungen leiten wir folgende Tabelle ab.

Aus den Ablesungen	Auf Normalcalibermaass reduc. Niveausenkungen in	
	Piëzometer I	Piëzometer II
6, 7 u. 9	6,816 cm	2,698 cm
9, 10 u. 12	6,866 "	2,701 "
12, 13 u. 15	7,084 "	2,781 "
15, 16 u. 17	6,948 "	2,728 "
21, 22 u. 24	6,516 "	2,556 "
24, 25 u. 27	6,482 "	2,544 "
27, 28 u. 30	6,603 "	2,591 "
Summe:	47,315 cm	18,599 cm

Diese Werthe liefern für die relative scheinbare Compressibilität bei 18,1° den Werth: 0,3782.

Die Wägung des Piëzometers ergab:

Piëzometer II leer . . . . 63,765 g
" " mit Sylvin und der Lösung II bei 18,0° bis zum Theilstrich 5,6 . . . . 163,090 g.

Daraus berechnen wir das Volumen des Sylvins zu 31,675 ccm, dasjenige der Lösung zu 31,072 ccm, und mit Hülfe der relativen scheinbaren Compressibilität der Lösung II die relative scheinbare Compressibilität des Sylvins zu 0,0960. Nach Multiplication dieser Zahl mit 0,000 044 13 Atm.$^{-1}$ erhalten wir die scheinbare Compressibilität des Sylvins bei 18° = **0,000 004 24** Atm.$^{-1}$.

Aus den für die scheinbare Compressibilität des Steinsalzes und des Sylvins gefundenen Werthen können wir einen Schluss ziehen auf die Grösse der wirklichen Compressibilität dieser Krystalie.[1]) Die Differenz der wirklichen Compressibilität des Sylvins und derjenigen des Steinsalzes, beide bei 18° gemessen, beträgt **0,000 002 14** Atm.$^{-1}$.

Bereits in unserer früheren Mittheilung[2]) haben wir darauf hingewiesen, dass es von Interesse ist, die nach der Piëzometermethode erhaltenen Werthe der Compressibilität zu vergleichen mit denen, welche die mit Stäbchen angestellten Biegungs- und Drillungsversuche ergaben. Jene werden nämlich direct ohne Anwendung der Elasticitätstheorie erhalten, diese aber können nur mit Hülfe der Theorie bestimmt werden; folglich dürften die Versuche mit dem Piëzometer ein willkommenes Mittel bieten, um zu prüfen, ob die beim Aufbau der Theorie zu Grunde gelegten Voraussetzungen in hinreichender Weise den in Wirklichkeit vorhandenen Verhältnissen entsprechen.

Die mehrmals von uns erwähnten Voigt'schen Versuche über die Elasticität des Steinsalzes führen zu dem Werthe 0,000 004 20 Atm.$^{-1}$ der Compressibilität dieses Körpers. Hr. Koch hat die Elasticitätsconstanten des Sylvins senkrecht zur Würfelfläche $E_w = 4010$ kg mm^{-2}, diejenige senkrecht zur Dodekaëderfläche $E_d = 2088$ kg mm^{-2} gefunden[3]);

1) Vgl. Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **33.** p. 659 u. 660. 1888.
2) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 659.
3) K. R. Koch, Wied. Ann. **18.** p. 345. 1883.

da derselbe aber keine Drillungsversuche angestellt hat, so kann man aus seinen Versuchen die Compressibilität des Sylvins nicht mit Sicherheit berechnen. Es ist nämlich[1]):

$$\frac{1}{E_w} = \frac{A+B}{(A-B)(A+2B)}; \qquad \frac{1}{E_g} = \frac{A}{2(A-B)(A+2B)} + \frac{1}{4\delta}$$

und die Compressibilität $= 3/(A+2B)$.[2])

Es fehlt somit zur Berechnung von A und B die Kenntniss der aus Drillungsbeobachtungen abzuleitenden Constante δ. Nun hat aber Hr. Voigt gefunden, dass wenigstens für Steinsalz und wahrscheinlich auch für Kupfer[3]) die Poisson'sche Beziehung $\delta = B$ gilt[4]); nehmen wir deshalb versuchsweise an, dieselbe gelte auch für Sylvin, so lässt sich die Rechnung durchführen. Wir finden unter dieser Voraussetzung:

$$A = 406\,100 \text{ Atm.}, \qquad B = 65100 \text{ Atm.},$$

und daraus die Compressibilität des Sylvins $= 0{,}000\,005\,59 \text{ Atm.}^{-1}$. Folglich wäre die Differenz der Compressibilität des Sylvins und des Steinsalzes nach diesen Versuchen $= 0{,}000\,001\,39 \text{ Atm.}^{-1}$. Aus unseren Versuchen ergab sich eine viel grössere Differenz; wir schliessen daraus, dass entweder die gemachte Voraussetzung der Gültigkeit der Poisson'schen Beziehung nicht richtig ist, oder die der Berechnung zu Grunde gelegten Werthe der Elasticitätsconstanten fehlerhaft sind.[5])

2) Compressibilität von ausgefälltem KCl-Pulver. Von demselben Salz, aus welchem die Lösung I bereitet wurde, stellten wir eine bei 100° gesättigte Lösung dar; nach längerem Stehen bei 18,0° hatte sich eine genügende Menge festes Salz in Pulverform abgeschieden. Die Mischung von Salz und concentrirter Lösung wurde in das Piëzometer II gebracht und in bekannter Weise auf ihre Compressibilität untersucht. Diese Versuche ergaben:

---

1) Neumann's Vorlesungen üb. d. Theorie d. Elasticität, herausgeg. von O. E. Meyer, p. 187.

2) l. c. p. 180.

3) Voigt, Berl. Ber. 1883. p. 971.

4) Freilich soll nach demselben Beobachter jene Beziehung für Flussspath nicht gelten. Berl. Ber. 1884. p. 1003.

5) Vgl. auch die Voigt'sche Kritik der Koch'schen Versuche. Gött. Nachr. 1887. p. 627.

Reihenfolge der Ables.	Stand im Piëzometer I	Stand im Piëzometer II	Beobacht. Zeit	Bemerkungen
1	22,120 cm	3,770 cm	7^h 13^m	Mittlere Temp. = 18,1°
2	27,700 „	6,400 „	28	
3	22,100 „	3,830 „	29	
4	22,055 „	3,720 „	43	
5	23,260 „	4,260 „	53	
6	21,955 „	3,600 „	8 3	
7	27,895 „	6,375 „	18	
8	21,745 „	3,400 „	33	Pause
9	20,100 „	1,865 „	9 20	
10	21,480 „	2,530 „	30	
11	20,060 „	1,860 „	31	
12	20,060 „	1,845 „	40	
13	26,640 „	4,980 „	55	
14	20,055 „	1,860 „	10 10	
15	26,750 „	5,030 „	25	
16	20,070 „	1,940 „	26,5	
17	20,065 „	1,865 „	40	
18	21,590 „	2,580 „	50	
19	20,060 „	1,880 „	51	
20	20,055 „	1,860 „	11 0	
21	21,490 „	2,535 „	10	
22	20,050 „	1,855 „	20	
23	26,800 „	5,050 „	35	
24	20,045 „	1,855 „	50	
25	26,970 „	5,120 „	12 5	
26	20,030 „	1,835 „	20	
27	27,030 „	5,155 „	35	
28	20,005 „	1,815 „	50	

Aus diesen Beobachtungen stellen wir folgende Tabelle zusammen.

Aus den Ablesungen	Auf Normalcalibermaass reduc. Niveausenkungen in Piëzometer I	Piëzometer II
1, 2 u. 4	5,625 cm	2,638 cm
6, 7 u. 8	6,059 „	2,855 „
12, 13 u. 14	6,584 „	3,082 „
14, 15 u. 17	6,693 „	3,129 „
22, 23 u. 24	6,755 „	3,156 „
24, 25 u. 26	6,936 „	3,235 „
26, 27 u. 28	7,016 „	3,290 „
Summe:	45,668 cm	21,385 cm

Aus diesen Zahlen leiten wir für die relative scheinbare Compressibilität der Mischung den Werth 0,4503 ab. Dasselbe ergeben die Versuche mit geringerem Druck, sowie eine zweite, nicht mitgetheilte Versuchsreihe.

Für die scheinbaren Massen des Piëzometers fanden wir:

Piëzometer II leer . . . . 63,765 g
„ „ mit Salz und Lösung bei 18,1^0 bis zum Theilstrich 1,9 . . . . 157,370 g.

Da die benutzte Lösung aus demselben Salz und in derselben Weise dargestellt war, wie die oben erwähnte Lösung II, so setzen wir ohne neue Bestimmung für die Dichte und die relative scheinbare Compressibilität die bei der Lösung II gefundenen Werthe ein und finden die relative scheinbare Compressibilität des ausgefällten KCl-Pulvers = 0,1133; folglich die scheinbare Compressibilität bei 18,1^0 = 0,000 005 00 Atm.$^{-1}$. Auch hier begegnen wir also wieder der Thatsache, dass die Compressibilität grösser gefunden wird, wenn man fein vertheiltes Pulver anstatt grössere Stäbchen untersucht und wir dürfen aus diesen Versuchen denselben Schluss ziehen, wie beim Steinsalz.

Die Untersuchungen über die Compressibilität der Lösungen dürften unserer Ansicht nach geeignet sein, unsere Kenntniss von der Natur der Lösungen nicht unwesentlich zu fördern; dies kann aber erst dann geschehen, wenn ein umfangreiches Material von zuverlässigen Beobachtungen vorliegt. Das augenblicklich vorhandene genügt noch nicht; wir wollen daher zunächst noch Beobachtungen sammeln und die Verwerthung derselben auf spätere Zeiten verschieben.

Einen kleinen weiteren Beitrag liefern unsere Compressionsversuche mit KCl-Lösungen verschiedener Concentration, über welche wir noch kurz berichten möchten. Von der auf p. 541 mit I bezeichneten concentrirten Lösung wurde auf analytischem Wege der Salzgehalt genau bestimmt und gleich 25,52 Proc. gefunden; durch Hinzufügen von destillirtem Wasser in bekanntem Verhältniss stellten wir dann aus jener Lösung noch sieben andere dar und bestimmten sowohl die Dichte als auch die relative scheinbare Compressibilität sämmtlicher Lösungen. Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Procent-gehalt	Molecül-gehalt	Dichte bei 18,0°	Relative scheinbare Compressibilität beobachtet	bei der Temp.	Rel. scheinbare Compressibil. berechnet	Differenz
0,00	0	0,9987	1,0000	18,0°	1,0000	0,0000
0,871	118	1,0043	0,9866	18,0	0,9856	+0,0010
2,48	342	1,0146	0,9603	17,9	0,9595	+0,0008
4,88	690	1,0300	0,9212	18,1	0,9223	−0,0011
7,51	1091	1,0481	0,8831	18,0	0,8837	−0,0006
9,82	1462	1,0631	0,8515	18,2	0,8515	0.0000
15,03	2378	1,0983	0,7840	18,0	0,7837	+0,0003
19,94	3348	1,1334	0,7263	18,1	0,7257	+0,0006
25,52	4606	1,1747	0,6657	18,2	0,6657	0,0000

In der vorletzten Columne sind die Werthe angegeben, welche erhalten werden, wenn man die Beobachtungen durch eine Gleichung von folgender Form darzustellen versucht:

$$(y - b)(n + a) = (1 - b)\,a.$$ [1]

a und b sind Constante, mit y ist die relative scheinbare Compressibilität, mit n die Molecülzahl bezeichnet. Zur Berechnung von a und b wurden die Versuche mit der 9,82 und der 25,52procentigen Lösung zu Grunde gelegt und $a = 6408$, $b = 0,2006$ gefunden. Die Zahlen in der letzten Columne zeigen, dass die Beobachtungen durch diese Gleichung sehr gut dargestellt werden; indessen ist zu bemerken, dass die bei den verdünnteren Lösungen vorkommenden Abweichungen wohl nicht von zufälligen Fehlern in der Beobachtung herrühren dürften. Wir finden somit bei den KCl-Lösungen die von uns bei NaCl-Lösungen gefundene Regel bestätigt, dass die von einem gewissen constanten Werth an gerechnete Compressibilität sehr nahezu umgekehrt proportional ist der um einen constanten Werth vermehrten Anzahl der in 1 g Wasser gelösten Molecüle.

Auch die relative moleculare Compressibilität der Lösungen hängt wieder in ähnlicher Weise von der Concentration ab; wir erhalten nämlich:

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29**. p. 193. 1886.

Molecülzahl	0	118	342	690	1091
relat., molecul. Compress. beob.	1,0000	0,9882	0,9652	0,9311	0,8977
„ „ „ ber.	1,0000	0,9872	0,9643	0,9319	0,8986
Differenz	0,0000	+0,0010	+0,0010	−0,0008	−0,0009

Molecülzahl	1462	2378	3348	4606	
relat. molecul. Compress. beob.	0,8712	0,8147	0,7670	0,7179	
„ „ „ ber.	0,8712	0,8142	0,7664	0,7179	
Differenz	0,0000	+0,0005	+0,0006	0,0000	

wenn in obenstehender Gleichung $a = 5709$ und $b = 0{,}3682$ gesetzt wird.

Die früheren Versuche über die Compressibilität der NaCl-Lösungen und die des Steinsalzes lieferten das weitere bemerkenswerthe Resultat, dass man die obige Interpolationsgleichung über das Gebiet der Beobachtungen hinaus ausdehnen darf, ohne Gefahr zu laufen, sich zu weit von der Wirklichkeit zu entfernen. Es ergab sich namentlich, dass die Gleichung sogar noch anwendbar ist, wenn man in ihr $n = \infty$ ersetzt; man erhält dann für die relative scheinbare Compressibilität des festen NaCl-Salzes einen Werth $(y = b)$, der nicht allzusehr verschieden ist von dem auf directem Wege gefundenen.

Bevor wir die Frage beantworten, ob auch die Versuche mit KCl-Lösungen zu einem ähnlichen Resultat führen, gestatten wir uns, die Resultate der Beobachtungen mit NaCl-Lösungen hier zusammenzustellen, nachdem dieselben mit Hülfe der inzwischen genauer bestimmten Constanten unseres Piëzometers nochmals berechnet wurden.

Molecülzahl	0	724	1544	2805	4300	6145
relative scheinb. Compress.	1,000	0,9130	0,8326	0,7361	0,6477	0,5663
„ molecul. „	1,000	0,9167	0,8408	0,7516	0,6697	0,5962

Wir bestimmen nun aus den 1544- und 6145moleculigen Lösungen die Constante b und berechnen daraus zur besseren Vergleichung mit Zugrundelegung des Werthes 0,000 002 10 Atm.^{-1} für die Deformationsconstante unseres

Piëzometers die wirkliche Compressibilität des festen Salzes. Wir finden die

Compressibilität des festen NaCl berechnet a. d. relat. scheinb. Compress. der Lösungen . . = 0,000 005 19 Atm.$^{-1}$.
Compressibilität des festen NaCl berechnet a. d. relat. molecul. Compress. der Lösungen . . = 0,000 005 17 „

Beide Werthe stimmen gut miteinander überein, sind aber grösser als die aus den Beobachtungen mit Stäbchen direct gewonnene Compressibilität des Steinsalzes. Immerhin ist aber dieser Unterschied nicht sehr gross in Anbetracht der Art und Weise, wie die berechneten Werthe erhalten wurden.

Die Versuche mit KCl ergeben in dieser Beziehung grössere Differenzen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

Compressibilität des festen KCl berechnet a. d. relat. scheinb. Compress. der Lösungen . . = 0,000 010 95 Atm.$^{-1}$.
Compressibilität des festen KCl berechnet a. d. relat. molecul. Compress. der Lösungen . . = 0,000 008 17 „ ,

während die directen Versuche mit Stäbchen den Werth 0,000 006 34 Atm.$^{-1}$ lieferten. Wir theilen diese Resultate ohne Commentar mit und bemerken nur noch, was übrigens auch leicht aus unseren Abhandlungen zu ersehen ist, dass Beobachtungsfehler nicht die Ursache jener Differenzen sind.

Phys. Inst. d. Univ. Giessen, 12. März 1888.

VII. *Ueber die Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrodynamischen Wirkungen;* *von H. Hertz.*

(Aus den Sitzungsber. der Berl. Acad. vom 2. Febr. 1888, mit einigen Zusätzen.)

(Hierzu Taf. IV Fig. 8.)

Wirken veränderliche electrische Kräfte im Innern von Isolatoren, deren Dielectricitätsconstante merklich von Eins verschieden ist, so üben die jenen Kräften entsprechenden Polarisationen electrodynamische Wirkungen aus. Eine an-

dere Frage aber ist es, ob auch im Luftraum veränderliche electrische Kräfte mit Polarisationen von electrodynamischer Wirksamkeit verknüpft sind. Man hat die Folgerung ziehen können, dass, wenn diese Frage zu bejahen ist, die electrodynamischen Wirkungen sich mit endlicher Geschwindigkeit ausbreiten müssen.

Während ich mich vergeblich nach Versuchen umsah, welche eine unmittelbare Beantwortung der angeregten Frage hätten ergeben können, kam mir der Gedanke, es möchte möglich sein, jene Folgerung zu prüfen, und zwar selbst dann, wenn die fragliche Geschwindigkeit die des Lichtes nicht unbeträchtlich überträfe. Der Plan, welcher für die Untersuchung aufgestellt wurde, war der folgende: Zuerst sollten mit Hülfe der schnellen Schwingungen eines primären Leiters entsprechende regelmässige, fortschreitende Wellen in einem geradlinig ausgespannten Drahte erzeugt werden. Zuzweit sollte ein secundärer Leiter gleichzeitig der Einwirkung der durch den Draht fortgepflanzten Wellen und der durch die Luft fortgepflanzten directen Wirkung der primären Schwingung ausgesetzt und so beide Wirkungen zur Interferenz gebracht werden. Endlich sollten solche Interferenzen in verschiedenen Abständen vom primären Kreise hergestellt und so ermittelt werden, ob die Schwingungen der electrischen Kraft in grösseren Entfernungen eine Phasenverzögerung gegen die Schwingungen in der Nähe aufwiesen oder nicht. Ein vorhandener Phasenunterschied würde eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit anzeigen. Dieser Plan hat sich in allen Theilen als durchführbar erwiesen. Die nach ihm angestellten Versuche haben ergeben, dass sich die Inductionswirkung durch den Luftraum allerdings mit endlicher Geschwindigkeit ausbreitet. Diese Geschwindigkeit ist grösser als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in Drähten. Das Verhältniss beider Geschwindigkeiten ist nach den bisherigen Versuchen etwa 45:28, danach ergibt sich die absolute Grösse der ersteren als von der Ordnung der Lichtgeschwindigkeit. Ueber die Ausbreitung der electrostatischen Wirkungen konnte ein Urtheil noch nicht gewonnen werden.

Der primäre und der secundäre Leiter.

Der primäre Leiter AA' (Fig. 8) bestand aus zwei quadratischen Messingplatten von 40 cm Seitenlänge, welche durch einen 60 cm langen Kupferdraht verbunden waren. In der Mitte des Drahtes befand sich die Funkenstrecke, in welcher durch die sehr kräftigen Entladungen eines Inductoriums J die Schwingungen eingeleitet wurden. Der Leiter wurde 1,5 m über dem Fussboden so aufgestellt, dass der Draht horizontal lag, die Ebene der Platten vertical stand. Eine Gerade rs, welche wir durch die Funkenstrecke horizontal und senkrecht zur Richtung der primären Schwingung legen, wollen wir als die Grundlinie unserer Versuche bezeichnen. In der Grundlinie bezeichnen wir einen Punkt, welcher 45 cm von der Funkenstrecke entfernt ist, als den Nullpunkt. Die Versuche wurden in einem grossen Hörsaal angestellt, in welchem sich auf eine Entfernung von 12 m hin keine festen Gegenstände in der Nachbarschaft der Grundlinie befanden. Während der Versuche wurde dieser Raum verdunkelt.

Als secundäre Strombahn diente theils ein Draht C, welcher die Gestalt eines Kreises von 35 cm Radius hatte, theils ein Draht B, welcher in die Gestalt eines Quadrats von 60 cm Seitenlänge gebogen war. Die Funkenstrecke beider Leiter war durch eine Mikrometerschraube einstellbar, die des letztgenannten war mit einer Lupe ausgestattet. Beide Leiter waren in Resonanz mit dem primären Leiter. Die (halbe) Schwingungsdauer aller drei betrug, aus Capacität und Selbstpotential des primären Leiters berechnet, 1,4 hundertmilliontel Secunde.[1] Es ist freilich unsicher, ob die gewöhnliche Theorie electrischer Schwingungen hier noch genaue Resultate gibt. Dass dieselbe für die Entladungen Leydener Flaschen noch richtige Zahlenwerthe ergeben hat, lässt uns vertrauen, dass auch hier ihre Resultate wenigstens der Ordnung nach mit der Wirklichkeit übereinstimmen.

Betrachten wir nun die Einwirkung der primären Schwingung auf die secundäre Strombahn in einigen für unseren Zweck wichtigen Lagen. Wir bringen zunächst den Mittel-

1) Vgl. H. Hertz, Wied. Ann. 31. p. 444. 1887.

punkt des secundären Leiters in die Grundlinie und lassen seine Ebene mit der durch die Grundlinie gelegten verticalen Ebene zusammenfallen. Wir wollen diese Lage als die erste Hauptlage bezeichnen. In derselben nehmen wir keine Funken im secundären Kreise wahr. Es ist dies leicht erklärlich, die electrische Kraft steht in allen Punkten senkrecht auf der Richtung des secundären Drahtes.

Wir belassen nun den Mittelpunkt des secundären Leiters in der Grundlinie, bringen aber seine Ebene in die zur Grundlinie senkrechte Lage, die zweite Hauptlage. Es finden sich jetzt Funken im secundären Kreise, sobald die Funkenstrecke oberhalb oder unterhalb der durch die Grundlinie gelegten Horizontalebene liegt, keine Funken jedoch, wenn die Funkenstrecke in jene Ebene fällt. Mit der Entfernung von der primären Schwingung nimmt die Länge der Funken anfangs schnell, dann aber sehr langsam ab; ich konnte die Funken auf der ganzen, mir zu Gebote stehenden Entfernung von 12 m beobachten und zweifle nicht, dass in grösseren Räumen diese Entfernung sich wird erweitern lassen. Die Funken in dieser Lage verdanken ihr Dasein im wesentlichen der electrischen Kraft, welche jedesmal in dem der Funkenstrecke gegenüberliegenden Theil des secundären Kreises wirkt. Die Gesammtkraft lässt sich in den electrostatischen und den electrodynamischen Theil zerlegen; es unterliegt keinem Zweifel, dass in der Nähe der erstere, in der Ferne der letztere Theil überwiegt und die Richtung der Gesammtkraft angibt.

Wir bringen endlich die Ebene des secundären Leiters in die horizontale Lage, während wir seinen Mittelpunkt in der Grundlinie belassen. Wir wollen sagen, der Leiter befinde sich jetzt in der dritten Hauptlage. Benutzen wir den kreisförmigen Leiter, bringen seinen Mittelpunkt in den Nullpunkt der Grundlinie und führen seine Funkenstrecke langsam in ihm herum, so beobachten wir das Folgende: Ueberall findet sehr lebhafte Funkenbildung statt. Die Funken sind am kräftigsten und etwa 6 mm lang, wenn die Funkenstrecke dem primären Leiter zugekehrt ist, sie nehmen gleichmässig ab, wenn sich die Funkenstrecke von dort entfernt, und er-

reichen einen Minimalwerth von etwa 3 mm auf der dem primären Leiter abgekehrten Seite. Wäre der Leiter nur der electrostatischen Kraft ausgesetzt, so würden wir Funkenbildung zu erwarten haben, wenn die Funkenstrecke auf der einen oder anderen Seite in die Nachbarschaft der Grundlinie fällt, Auslöschung der Funken in den beiden mittleren Lagen. Und zwar wäre die Richtung der Schwingung bedingt durch die Richtung der Kraft in dem der Funkenstrecke gegenüberliegenden Theile des secundären Leiters. Ueber diese von der electrostatischen Kraft erregte Schwingung legt sich aber die von der Inductionskraft erregte Schwingung, welche deshalb sehr kräftig ist, weil die Inductionskraft hier, um den geschlossen gedachten secundären Kreis herum integrirt, einen endlichen Integralwerth ergibt. Diese Integralkraft der Induction hat eine von der Lage der Funkenstrecke unabhängige Richtung, sie wirkt entgegen der electrostatischen Kraft in dem AA' zugekehrten, zusammen mit der electrostatischen Kraft in dem von AA' abgekehrten Theil des secundären Leiters. Electrostatische und electrodynamische Kraft wirken daher zusammen, wenn die Funkenstrecke dem primären Leiter zugewandt liegt, sie wirken gegeneinander, wenn die Funkenstrecke vom primären Leiter abliegt. Dass es in letzterer Lage die Inductionskraft ist, welche überwiegt und die Richtung der Schwingung bedingt, erkennt man daran, dass der Uebergang aus dem einen in den anderen Zustand ohne Erlöschen der Funken in irgend einer Lage erfolgt. Für unseren Zweck kommt es auf die folgende Bemerkung an: Liegt die Funkenstrecke um 90° nach rechts oder links aus der Grundlinie herausgedreht, so liegt sie in einem Knotenpunkte in Hinsicht der electrostatischen Kraft, und die in ihr auftretenden Funken verdanken ihr Dasein lediglich der Inductionskraft; insbesondere noch dem Umstande, dass die letztere, um den geschlossenen Kreis genommen, von Null verschieden ist. In dieser besonderen Lage können wir also auch in der Nähe des primären Leiters die Inductionswirkung unabhängig von der electrostatischen Wirkung untersuchen.

Die vollständigen Belege für die hier gegebenen Deu-

tungen sind in einer früher mitgetheilten Arbeit[1]) enthalten; auf einige Bestätigungen, welche diese Deutungen und damit die Ergebnisse jener Arbeit im Folgenden finden, weise ich hin.

Die Wellen im geradlinigen Drahte.

Um mit Hülfe unserer primären Schwingungen fortschreitende Wellen in einem Drahte zu erzeugen, welche unserem Zweck entsprechen, verfahren wir in folgender Weise. Hinter die Platte A setzen wir eine gleich grosse Platte P. Von der letzteren führen wir einen 1 mm starken Kupferdraht bis zum Punkte m der Grundlinie, von da in einem Bogen von 1 m Länge bis zum Punkte n, welcher etwa 30 cm über der Funkenstrecke liegt, und nun geradlinig parallel der Grundlinie fort bis auf solche Entfernung, dass eine Störung durch reflectirte Wellen nicht zu befürchten ist. In meinen Versuchen durchsetzte der Draht das Fenster, ging dann etwa 60 m frei durch die Luft und endete in einer Erdleitung. Besondere Versuche zeigten, dass jene Entfernung hinreichend sei. Nähern wir nun diesem Draht einen fast zum Kreise geschlossenen metallischen Leiter, so begleitet ein feines Funkenspiel in dem letzteren die Entladungen des Inductoriums. Die Intensität der Funken können wir verändern, indem wir den Abstand der Platten P und A variiren. Dass die Wellen im Drahte von gleicher Schwingungsdauer mit den primären Schwingungen sind, zeigt sich, wenn wir einen unserer abgestimmten secundären Leiter dem Drahte nähern. In diesen nämlich fallen die Funken kräftiger aus, als in irgend welchen anderen, grösseren oder kleineren Metallkreisen. Dass die Wellen wie in Hinsicht der Zeit, so auch in Hinsicht des Raumes regelmässig sind, kann erwiesen werden durch die Bildung stehender Wellen. Zu dem Ende lassen wir den Draht in einiger Entfernung vom Ursprung frei enden und nähern ihm unseren secundären Leiter in solcher Lage, dass die Ebene des letzteren den Draht aufnimmt, und dass die Funkenstrecke dem Draht zugekehrt ist. Wir beobachten das Folgende: Am freien Ende

1) H. Hertz, Wied. Ann. 34. p. 155. 1888.

des Drahtes sind die Funken im secundären Leiter sehr klein, sie nehmen an Länge zu, wenn wir uns dem Ursprunge des Drahtes nähern, in einiger Entfernung aber nehmen sie wieder ab und sinken fas auf Null, um dann wieder zuzunehmen. Wir haben einen Knotenpunkt gefunden. Messen wir nun die so gefundene Wellenlänge, machen die ganze Länge des Drahtes, vom Punkte *n* an gerechnet, gleich einem ganzzahligen Vielfachen dieser Länge und wiederholen den Versuch, so finden wir, dass jetzt die ganze Länge sich durch Knotenpunkte in einzelne Wellen getheilt hat. Bestimmen wir jeden Knotenpunkt für sich mit möglichster Sorgfalt und bezeichnen ihn durch einen aufgesetzten Papierreiter, so können wir uns überzeugen, dass die Abstände der letzteren ziemlich gleich werden, und dass die Versuche einige Genauigkeit gestatten.

Noch auf andere Weisen lassen sich übrigens die Knoten von den Bäuchen unterscheiden. Nähern wir den secundären Leiter dem Drahte so, dass die Ebene des ersteren senkrecht steht auf dem letzteren, dass aber die Funkenstrecke weder dem Drahte völlig zu-, noch völlig abgewandt ist, sondern sich in einer mittleren Lage befindet, so ist der secundäre Kreis geeignet, Kräfte anzugeben, welche auf der Richtung des Drahtes senkrecht stehen. Bei solcher Lage des Kreises sehen wir nun Funken auftreten in den Knotenpunkten, verlöschen in den Bäuchen. Zieht man mittelst eines isolirten Leiters Funken aus dem Drahte, so fallen diese etwas stärker aus an den Knotenpunkten als an den Bäuchen, doch ist der Unterschied klein und kann meist nur wahrgenommen werden, wenn man schon weiss, wo die Knoten, und wo die Bäuche liegen. Dass die letztgenannte Methode und andere verwandte Methoden kein deutliches Resultat geben, liegt daran, dass sich den von uns betrachteten Wellen andere unregelmässige Bewegungen überlagern; mit Hülfe unserer abgestimmten Kreise aber finden wir die uns interessirenden Bewegungen heraus, wie man mit Hülfe von Resonatoren aus Geräuschen bestimmte Töne herauszuhören vermag.

Schneiden wir den Draht in einem Knotenpunkte durch,

so bleiben die Erscheinungen in dem dem Ursprunge zugewandten Theile ungestört, aber auch in den losgetrennten Theil, wenn wir denselben an seinem Orte belassen, pflanzen sich die Wellen, wenn auch mit verminderter Stärke, fort.

Die Messbarkeit der Wellenlängen lässt mannigfache Anwendungen zu. Ersetzen wir den bisherigen Kupferdraht durch einen dickeren oder dünneren Kupferdraht oder durch einen Draht aus anderem Metall, so behalten die Knotenpunkte ihre Lage bei. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in allen solchen Drähten ist daher gleich, und wir sind berechtigt, von derselben als einer bestimmten Geschwindigkeit zu reden. Auch Eisendrähte machen keine Ausnahme von der allgemeinen Regel, die Magnetisirbarkeit des Eisens kommt also bei so schnellen Bewegungen nicht in Betracht. Es wird interessant sein, das Verhalten von Electrolyten zu prüfen. Der Umstand, dass in diesen die electrische Bewegung mit der Bewegung träger Masse verbunden ist, lässt eine geringere Fortpflanzungsgeschwindigkeit vermuthen. Durch einen Schlauch von 10 mm Durchmesser, welcher mit Kupfervitriollösung gefüllt war, pflanzten sich die Wellen überhaupt nicht fort, doch mag der zu grosse Widerstand die Ursache gewesen sein. Durch Messung der Wellenlängen können auch die relativen Schwingungsdauern verschiedener primärer Leiter bestimmt werden; es dürfte möglich sein, auf diesem Wege die Schwingungsdauern von Platten, Kugeln, Ellipsoiden etc. zu vergleichen.

In unserem besonderen Falle zeigte sich, dass Knotenpunkte sehr deutlich hervortraten, wenn der Draht in 8 m, oder wenn er in 5,5 m Entfernung vom Nullpunkt der Grundlinie abgeschnitten wurde. Im ersteren Falle fanden sich die Papierreiter, welche zur Bestimmung der Knotenpunkte benutzt waren, bei — 0,2 m, 2,3 m, 5,1 m, 8 m, in letzterem bei — 0,1 m, 2,8 m, 5,5 m Entfernung vom Nullpunkt. Es erhellt, dass sich die (halbe) Wellenlänge im freien Draht wenig von 2,8 m unterscheiden kann. Dass die erste Wellenlänge, von P ab gerechnet, kleiner erscheint, kann wegen der Anwesenheit der Platte und der Krümmung des Drahtes nicht Wunder nehmen. Aus einer Schwingungsdauer von 1,4 hundert-

milliontel Secunde und einer Wellenlänge von 2,8 m ergibt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der electrischen Wellen in Drähten zu 200 000 km/sec. Nach einer sehr guten Methode haben Fizeau und Gounelle[1]) im Jahre 1850 für diese Geschwindigkeit in Eisendrähten 100 000 km/sec, in Kupferdrähten 180 000 km/sec gefunden. W. Siemens[2]) hat im Jahre 1875 mit Hülfe von Flaschenentladungen Geschwindigkeiten von 200 000—260 000 km/sec in Eisendrähten gefunden. Andere Messungen können kaum in Betracht kommen. Jene experimentell gefundenen Werthe nehmen den unserigen gut in ihre Mitte. Da unser Werth mit Hülfe einer zweifelhaften Theorie gefunden ist, dürfen wir ihn nicht für eine neue Messung der gleichen Grösse ausgeben; wir dürfen aber umgekehrt aus der Uebereinstimmung mit den Versuchsresultaten abnehmen, dass unsere berechnete Schwingungsdauer der Ordnung nach richtig ist.

Interferenz der directen mit der durch den Draht fortgeleiteten Wirkung.

Wir stellen die quadratische Strombahn B im Nullpunkt in der zweiten Hauptlage so auf, dass sich die Funkenstrecke im höchsten Punkte befindet. Die Wellen im Drahte üben jetzt keinen Einfluss aus, die directe Wirkung verursacht Funken von 2 mm Länge. Bringen wir nun B durch Drehung um eine verticale Axe in die erste Hauptlage, so findet umgekehrt eine directe Einwirkung der primären Schwingung nicht statt, aber die Wellen im Drahte erzeugen jetzt Funken, welche wir durch Annäherung von P an A ebenfalls fast auf 2 mm Länge bringen können. In mittleren Lagen werden beide Ursachen zu Funken Anlass geben, und es ist denselben also die Möglichkeit geboten, nach Maassgabe ihrer Phasendifferenz sich gegenseitig zu verstärken oder zu schwächen. In der That beobachten wir eine derartige Erscheinung. Stellen wir nämlich die Ebene von B so ein, dass ihre nach AA' hin gerichtete Normale von derjenigen Seite des primären Leiters, auf welcher sich die Platte P befindet,

1) Fizeau u. Gounelle, Pogg. Ann. **80.** p. 158. 1850.
2) W. Siemens, Pogg. Ann. **157.** p. 309. 1876.

wegweist, so fallen die Funken kräftiger aus, als selbst in den Hauptlagen; stellen wir aber jene Ebene so, dass ihre Normale auf *P* zuweist, so erlöschen die Funken und treten erst bei wesentlicher Verkleinerung der Funkenstrecke wieder auf. Bringen wir unter übrigens gleichen Umständen die Funkenstrecke im tiefsten Punkte von *B* an, so tritt Auslöschung dann ein, wenn die Normale von *P* abweist. Weitere Variationen des Versuches, in welchen z. B. der Draht unterhalb des secundären Leiters vorbeigeleitet wurde, verliefen so, wie es nach dem Mitgetheilten zu erwarten war. Die Erscheinung selbst hatten wir erwartet; suchen wir uns klar zu machen, dass auch der Sinn der Einwirkung unserer Deutung entspricht. Um die Vorstellung zu fixiren, sei die Funkenstrecke im höchsten Punkte gelegen, die Normale gegen *P* gekehrt (wie in der Figur). Fassen wir einen Zeitpunkt ins Auge, in welchem sich die Platte *A* im Zustand grösster positiver Ladung befindet. Die electrostatische und damit die Gesammtkraft ist dabei von *A* gegen *A'* gerichtet. Die durch dieselbe in *B* erzeugte Schwingung ist bestimmt durch die Richtung der Kraft im unteren Theile von *B*. Es wird also die positive Electricität gegen *A'* hin im unteren, von *A'* fort im oberen Theile getrieben. Achten wir nun auf die Wirkung der Wellen. Solange *A* positiv geladen ist, fliesst die positive Electricität aus der Platte *P* heraus. Diese Strömung ist in dem von uns betrachteten Augenblick in der Mitte der ersten halben Wellenlänge des Drahtes im Maximum ihrer Entwickelung. Eine Viertelwellenlänge weiter vom Ursprung entfernt, nämlich in der Nähe unseres Nullpunktes, ist sie erst im Begriff, diese vom Nullpunkt abgewandte Richtung anzunehmen. Es drängt daher hier die Inductionskraft die benachbarte positive Electricität gegen den Ursprung hin. Insbesondere in unserem Leiter *B* wird die positive Electricität in solche Kreisbewegung gesetzt, dass sie im oberen Theile gegen *A'* hin, im unteren von *A'* abzufliessen strebt. Sonach wirken in der That electrostatische und electrodynamische Kraft mit nahezu gleicher Phase gegen einander und müssen sich mehr oder weniger vernichten. Drehen wir den secundären Kreis um 90° durch

die erste Hauptlage hindurch, so wechselt wohl die directe Wirkung ihr Zeichen, nicht aber die Wirkung der Wellen, und die beiden Ursachen verstärken einander. Das gleiche gilt, wenn wir den Leiter B in seiner Ebene so drehen, dass die Funkenstrecke in den tiefsten Punkt gelangt.

Wir schalten jetzt statt des Drahtstückes mn grössere Drahtlängen ein. Wir bemerken, dass dabei die Interferenz immer undeutlicher wird; haben wir ein Drahtstück von 250 cm Länge eingeschaltet, so ist sie gänzlich verschwunden, die Funken sind gleich lang, ob nun die Normale von P ab- oder auf P zuweist. Verlängern wir den Draht weiter, so tritt wieder ein Unterschied der verschiedenen Quadranten auf, und die Auslöschung der Funken in dem einen wird ziemlich scharf, wenn 400 cm Draht eingeschaltet sind. Aber nun tritt im Gegensatz zu früher Auslöschung dann ein, wenn bei oben liegender Funkenstrecke die Normale von P abweist. Bei weiterer Verlängerung verschwindet die Interferenz von neuem, um dann bei Einschaltung von etwa 6 m Draht wieder in dem ursprünglichen Sinne aufzutreten. Die Erklärung dieser Erscheinungen durch die Verzögerung der Drahtwellen leuchtet ein, dieselben geben uns die Sicherheit, dass auch in den fortschreitenden Wellen nach je etwa 2,8 m die Zustände ihr Vorzeichen umgekehrt haben.

Wollen wir Interferenzen herstellen, während sich der secundäre Kreis C in der dritten Hauptlage befindet, so müssen wir den geradlinigen Draht aus seiner bisherigen Lage entfernen und ihn in der Horizontalebene an C entweder auf der Seite der Platte A oder der Platte A' vorbeiführen. Praktisch genügt es, wenn wir den Draht locker spannen, ihn mit einer isolirenden Zange fassen und ihn abwechselnd der einen oder der anderen Seite von C nähern. Wir beobachten das Folgende: Leiten wir die Wellen an derjenigen Seite vorbei, an welcher sich die Platte P befindet, so heben die Wellen die vorherbestandenen Funken auf. Führen wir die Wellen an der entgegengesetzten Seite vorbei, so verstärken sie die schon vorhandenen Funken, und zwar beides stets, welches auch die Lage der Funkenstrecke im Kreise

ist. Wir sahen, dass in dem Augenblicke, iu welchem die Platte A im Zustand stärkster positiver Ladung ist, und in welchem also die primäre Strömung von A wegzufliessen beginnt, die Strömung im ersten Knotenpunkt des geradlinigen Drahtes anfängt, vom Ursprung desselben abzufliessen. Beide Strömungen umkreisen also C in gleichem Sinne, wenn der geradlinige Draht auf der von A abgewendeten Seite von C liegt, im entgegengesetzten Falle umkreisen sie C in verschiedenem Sinne, und ihre Wirkungen zerstören einander. Dass die Lage der Funkenstrecke gleichgültig ist, beweist unsere Annahme, dass die Richtung der Schwingung hier durch die electrodynamische Kraft bestimmt ist. Auch die letztbeschriebenen Interferenzen kehren ihren Sinn um, wenn zwischen den Punkten m und n anstatt 100 cm Draht 400 cm Draht eingeschaltet werden.

Auch in solchen Lagen, in welchen der Mittelpunkt des secundären Kreises ausserhalb der Grundlinie sich befindet, habe ich Interferenzen hergestellt, doch sind dieselben für unseren gegenwärtigen Zweck nur insofern von Bedeutung, als sie durchaus Bestätigung der zu Grunde liegenden Anschauungen ergaben.

Interferenzen in verschiedenen Entfernungen.

In gleicher Weise, wie im Nullpunkt, können wir auch in grösseren Entfernungen Interferenzen hervorrufen. Damit dieselben deutlich seien, haben wir dafür zu sorgen, dass die Wirkung der Drahtwellen jeweils von ähnlicher Grösse sei, wie die directe Wirkung, was wir durch Vergrösserung des Abstandes zwischen P und A bewirken können. Die Richtigkeit der folgenden Betrachtung liegt nun auf der Hand: Pflanzt sich die Wirkung durch den Luftraum mit unendlicher Geschwindigkeit fort, so muss sie mit den Drahtwellen nach je einer halben Wellenlänge der letzteren, also nach je 2,8 m in entgegengesetztem Sinne interferiren. Pflanzt sich die Wirkung durch die Luft mit gleicher Geschwindigkeit wie die Drahtwellen fort, so wird sie mit jenen in allen Entfernungen in gleicher Weise interferiren. Pflanzt sich die Wirkung durch die Luft mit endlicher, aber anderer Ge-

schwindigkeit als die Drahtwellen fort, so wird die Interferenz ihren Sinn ändern, aber in Zwischenräumen, welche grösser als 2,8 m sind.

Um zu ermitteln, was thatsächlich stattfände, bediente ich mich zunächst der Art von Interferenzen, welche beim Uebergang aus der ersten in die zweite Hauptlage beobachtet werden. Die Funkenstrecke befand sich oben. Ich beschränkte mich zunächst auf Entfernungen bis zu 8 m vom Nullpunkt an. Am Ende jedes halben Meters dieser Strecke wurde der secundäre Leiter aufgestellt und untersucht, ob ein Unterschied in der Funkenstrecke zu constatiren sei, je nachdem die Normale gegen P hin- oder von P fortwies. War ein solcher Unterschied nicht vorhanden, so wurde das Resultat des Versuchs durch das Zeichen ○ aufgezeichnet. Waren die Funken kleiner, während die Normale auf P hinwies, so wurde eine Interferenz constatirt, welche durch das Zeichen + dargestellt wurde. Das Zeichen — wurde benutzt, um eine Interferenz bei entgegengesetzter Richtung der Normale zu bezeichnen. Um die Versuche zu vervielfältigen, wiederholte ich sie häufig, indem ich jedesmal den Draht mn durch einen 50 cm längeren Draht ersetzte und ihn so allmählich von 100 cm auf 600 cm anwachsen liess. Die folgende, leicht verständliche Uebersicht enthält die Resultate meiner Versuche.

	0		1		2		3		4		5		6		7		8
100	+	+	○	−	−	−	−	−	○	○	○	○	○	+	+	+	+
150	+	○	−	−	−	−	○	○	○	○	○	+	+	+	+	+	○
200	○	−	−	−	−	−	○	+	+	+	+	+	○	○	○	○	○
250	○	−	−	−	−	○	○	+	+	+	+	○	○	○	○	○	○
300	−	−	−	−	○	+	+	+	+	+	○	○	○	○	−	−	−
350	−	−	○	+	+	+	+	+	+	○	○	○	−	−	−	−	−
400	−	−	○	+	+	+	+	○	○	○	○	−	−	−	−	−	−
450	−	○	+	+	+	+	+	○	○	○	−	−	−	−	−	−	○
500	−	○	+	+	+	+	○	−	−	−	−	−	○	○	○	○	+
550	○	+	+	+	+	○	○	−	−	−	−	−	○	○	○	○	+
600	+	+	+	+	○	○	−	−	−	−	−	○	○	+	+	+	+

Hiernach möchte es fast scheinen, als ob die Interferenzen nach je einer halben Wellenlänge der Drahtwellen ihr Zeichen änderten. Allein wir bemerken erstens, dass dies

doch nicht genau zutrifft. So müsste sich in der ersten Zeile das Zeichen ○ wiederholen in den Entfernungen 1 m, 3,8 m, 6,6 m, während es sich offenbar seltener wiederholt. Zweitens bemerken wir, dass die Verschiebung der Phase schneller erfolgt in der Nähe des Ursprungs, als in der Entfernung von demselben. Alle Zeilen zeigen dies übereinstimmend. Eine Veränderlichkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist nicht wahrscheinlich. Wir schieben vielmehr mit gutem Grunde diese Erscheinung auf den Umstand, dass wir die Gesammtkraft benutzen, welche sich in electrostatische und electrodynamische Kraft trennen lässt. Schon die Theorie hat wahrscheinlich gemacht, dass erstere, welche in der Nähe der primären Schwingung überwiegt, sich schneller ausbreitet als letztere, welche in der Entfernung fast allein zur Geltung kommt. Um zunächst das Thatsächliche der Erscheinungen in grösserer Entfernung festzustellen, habe ich wenigstens für drei Werthe der Länge *mn* die Versuche bis auf 12 m Entfernung ausgedehnt, was freilich nicht ohne einige Anstrengung möglich war. Hier sind die Resultate.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
100	+	○	–	–	○	○	○	+	+	+	+	+	○
250	○	–	–	○	+	+	○	○	○	○	–	–	–
400	–	○	+	+	○	○	–	–	–	–	○	○	○

Dürfen wir annehmen, dass in den grösseren Entfernungen nur die Inductionswirkung thätig ist, so werden wir aus diesen Beobachtungen schliessen, dass die Interferenz dieser mit den Drahtwellen nur nach je 7 m etwa ihr Zeichen wechselt.

Um nun aber die Inductionskraft auch in der Nähe der primären Schwingung, wo die Erscheinungen deutlicher sind, zu untersuchen, benutzte ich die Interferenzen, welche in der dritten Hauptlage auftreten, während die Funkenstrecke um 90° aus der Grundlinie herausgedreht ist. Der Sinn der Interferenz im Nullpunkt ist bereits oben erwähnt, dieser Sinn soll durch das Zeichen — angezeigt werden, während das Zeichen + eine Interferenz bei Vorbeileitung der Wellen auf der von *P* abgekehrten Seite von *C* bezeichnen soll.

Durch diese Wahl der Vorzeichen setzen wir uns in Uebereinstimmung mit der bisherigen Zeichengebung. Denn da die Inductionskraft der Gesammtkraft im Nullpunkt entgegengesetzt ist, würde auch unsere erste Tabelle mit dem Zeichen — beginnen, falls der Einfluss der electrostatischen Kraft beseitigt werden könnte. Der Versuch zeigt nun zunächst, dass in einer Entfernung von 3 m noch immer Interferenz stattfindet, und zwar von gleichem Vorzeichen wie im Nullpunkt. Dieser Versuch, oft mit niemals zweideutigem Erfolge wiederholt, genügt, die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Inductionswirkung zu erweisen. Leider liessen sich die Versuche wegen der Schwäche dieser Art der Funken nicht auf eine grössere Entfernung als 4 m ausdehnen. Um auch innerhalb dieser Strecke eine Verschiebung der Phase constatiren zu können, wiederholte ich die Versuche mit Variation der Drahtlänge *mn* und gebe die Resulte in folgender Uebersicht:

	0	1	2	3	4		0	1	2	3	4
100	—	—	—	—	○	400	+	+	+	+	○
150	—	—	○	○	○	450	+	+	+	○	○
200	○	○	○	+	+	500	+	+	○	○	○
250	○	+	+	+	+	550	+	○	○	○	—
300	+	+	+	+	+	600	○	—	—	—	—
350	+	+	+	+	○						

Eine Discussion dieser Resultate zeigt, dass auch hier mit wachsender Entfernung die Phase der Interferenz sich ändert, und zwar so, dass in einer Entfernung von 7—8 m eine Umkehr des Vorzeichens zu gewärtigen ist.

Allein viel deutlicher tritt dieses Resultat hervor, wenn wir nunmehr die Beobachtungen der zweiten und der dritten Uebersicht combiniren, indem wir bis zu einer Entfernung von 4 m die Ergebnisse der letzteren, darüber hinaus die der ersteren benutzen. In dem erstgenannten Intervall haben wir alsdann den Einfluss der electrostatischen Kraft durch die besondere Lage unseres secundären Leiters vermieden, in dem letztgenannten fällt dieser Einfluss durch die schnelle Abnahme jener Kraft heraus. Wir dürfen erwarten, dass die Beobachtungen beider Intervalle sich einander ohne

Sprung anschliessen werden, und wir finden unsere Erwartung bestätigt. So erhalten wir nunmehr durch Nebeneinanderstellung der Zeichen die folgende Tafel für die Interferenz der electrodynamischen Kraft mit der Wirkung der Drahtwellen:

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
100	−	−	−	−	O	O	O	+	+	+	+	+	O
250	O	+	+	+	+	+	O	O	O	O	−	−	−
400	+	+	+	+	O	O	−	−	−	−	O	O	O

Auf diese Tafel gründe ich die folgenden Schlüsse:

1. Die Interferenz wechselt nicht nach je 2,8 m ihr Vorzeichen. Also breiten sich die electrodynamischen Wirkungen nicht mit unendlicher Geschwindigkeit aus.

2. Die Interferenz aber ist auch nicht in allen Punkten in gleicher Phase. Also breiten sich die electrodynamischen Wirkungen durch den Luftraum auch nicht mit derselben Geschwindigkeit aus, wie die electrischen Wellen in Drähten.

3. Eine allmähliche Verzögerung der Wellen im Draht bewirkt, dass eine bestimmte Phase der Interferenz gegen den Ursprung der Wellen hin wandert. Aus dieser Richtung der Wanderung folgt, dass von den beiden verschieden schnellen Ausbreitungen die Ausbreitung durch den Luftraum die schnellere ist. Denn wenn wir durch Verzögerung einer der beiden Wirkungen das Zusammentreffen beider früher herbeiführen, so haben wir die langsamere verzögert.

4. In Abständen von je etwa 7,5 m geht das Vorzeichen der Interferenz in das entgegengesetzte über. Nach Durchlaufung von je 7,5 m überholt daher die electrodynamische Wirkung je eine Welle im Drahte. Während erstere die 7,5 m zurücklegte, hat letztere 7,5 — 2,8 = 4,7 m zurückgelegt. Das Verhältniss beider Geschwindigkeiten ist daher 75 : 47, und die halbe Wellenlänge der electrodynamischen Wirkung im Luftraum $2{,}8 \times 75/47 = 4{,}5$ m. Da diese Strecke in 1,4 hundertmilliontel Secunden zurückgelegt wird, so ergibt sich die absolute Geschwindigkeit der Ausbreitung durch die Luft zu 320 000 km in der Secunde. Diese Angabe gilt nur der Ordnung nach, doch kann der wahre Werth schwerlich mehr

als das Anderthalbfache und schwerlich weniger als zwei Drittttheile des angegebenen Werthes betragen. Der wahre Werth kann lediglich durch Versuche ermittelt werden, sobald es gelingt, die Geschwindigkeit der Electricität in Drähten genauer, als es bisher geschehen, zu bestimmen.

Da in der Nähe der primären Schwingung die Interferenzen allerdings nach je 2,8 m ihr Zeichen wechseln, so möchte man schliessen, dass sich die hier vorzugsweise wirkende electrostatische Kraft mit unendlicher Geschwindigkeit ausbreitet. Allein im wesentlichen würde dieser Schluss auf einem einzigen Zeichenwechsel beruhen, und dieser eine Wechsel wird, abgesehen von jeder Phasenverschiebung, dadurch erklärt, dass die Gesammtkraft in einiger Entfernung von der primären Schwingung das Vorzeichen ihrer Amplitude wechselt. Bleibt sonach die absolute Geschwindigkeit der electrostatischen Kraft einstweilen unbekannt, so lassen sich doch bestimmte Gründe dafür anführen, dass electrostatische und electrodynamische Kraft eine verschiedene Geschwindigkeit besitzen. Der erste Grund ist dieser, dass die Gesammtkraft in keinem Punkte der Grundlinie verschwindet. Da in der Nähe die electrostatische, in der Ferne die electrodynamische Kraft überwiegt, so müssen in einer mittleren Lage beide entgegengesetzt gleich werden, und da sie sich nicht vernichten, so müssen sie zu verschiedenen Zeiten in dieser Lage eintreffen.

Der zweite Grund ist hergenommen aus der Verbreitung der Kraft durch den ganzen Raum. In welcher Weise die Richtung der Kraft in einem beliebigen Punkte ermittelt werden kann, ist in einer voraufgesandten Arbeit angegeben worden.[1]) Es ist dort auch bereits die Vertheilung der Kraft besprochen und bemerkt worden, dass es vier eigenthümliche Punkte in der Horizontalebene gibt, etwa 1,2 m vor und hinter dem äusseren Rande unserer Platten A und A', in welcher eine bestimmte Richtung der Kraft sich nicht angeben lässt, sondern in allen Richtungen die Kraft mit angenähert gleicher Stärke wirksam ist.

Es scheint dies nur in der Weise zu deuten zu sein, dass

1) H. Hertz, Wied. Ann. **34.** p. 155. 1888.

hier die electrostatische und die electrodynamische Componente, senkrecht aufeinander und nahezu gleich, mit merklicher Phasendifferenz eintreffen, sodass sie sich nicht zu einer geradlinig schwingenden Resultanten zusammensetzen, sondern zu einer Resultanten, welche während jeder Schwingung die Richtungen der Windrose durchläuft.

Der Umstand, dass verschiedene Theile der Gesammtkraft eine verschiedene Geschwindigkeit besitzen, ist auch insofern von Wichtigkeit, als er einen von dem bisherigen unabhängigen Beweis dafür bildet, dass mindestens einer dieser Theile sich mit endlicher Geschwindigkeit ausbreiten müsse.

Folgerungen.

An den quantitativen Ergebnissen dieser ersten Versuche mögen weitergehende Versuche mehr oder weniger bedeutende Verbesserungen anzubringen finden; der Weg aber, auf welchem solche Versuche vorzugehen haben, darf schon jetzt als geebnet bezeichnet werden, und die Thatsache, dass sich die Wirkung der Induction mit endlicher Geschwindigkeit ausbreitet, darf schon jetzt als erwiesen gelten. Diese Errungenschaften aber führen mannigfaltige Folgen mit sich, von welchen es mir gestattet sein möge, einige hervorzuheben.

1. Die unmittelbarste Folgerung ist die Bestätigung der Faraday'schen Anschauung, nach welcher die electrischen Kräfte selbständig im Raum bestehende Polarisationen sind. Denn in den von uns untersuchten Erscheinungen sind solche Kräfte noch im Raum vorhanden, nachdem die Ursachen, welche sie erzeugt haben, wieder verschwunden sind. Diese Kräfte sind also nicht lediglich Theile oder Attribute ihrer Ursachen, sondern sie entsprechen veränderten Zuständen des Raumes. Die mathematischen Bestimmungsstücke dieser Zustände rechtfertigen es dann, dass man sie als Polarisationen bezeichne, welches auch immer die Natur dieser Polarisationen sein mag.

2. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass der Nachweis einer endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit zunächst für eine Kraft erbracht werden konnte, welche umgekehrt pro-

portional der Entfernung, nicht dem Quadrate derselben, abnimmt. Allein es verdient auch hervorgehoben zu werden, dass dieser Nachweis nicht ohne Rückwirkung bleiben kann auf solche Kräfte, welche dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional sind. Denn wir wissen, dass die ponderomotorische Anziehung zwischen Strömen und die magnetischen Wirkungen derselben mit den Inductionswirkungen durch das Princip von der Erhaltung der Kraft auf das engste verknüpft sind, wie es scheint, im Verhältniss von Wirkung und Gegenwirkung. Ist dies Verhältniss nicht lediglich ein täuschender Schein, so ist es nicht wohl verständlich, wie sich die eine Wirkung sollte mit endlicher, die andere mit unendlicher Geschwindigkeit ausbreiten.

3 Die schon durch viele Wahrscheinlichkeitsgründe gestützte Hypothese, dass die Transversalwellen des Lichtes electrodynamische Wellen seien, gewinnt feste Grundlage durch den Nachweis, dass es wirklich electrodynamische Transversalwellen im Luftraume gibt, und dass diese sich mit einer der Geschwindigkeit des Lichtes verwandten Geschwindigkeit ausbreiten. Auch öffnet sich ein Weg, jene wichtige Anschauung endgültig zu bestätigen oder zu widerlegen. Denn es scheint die Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften electrodynamischer Transversalwellen auf dem Wege des Versuchs zu studiren und dieselben mit den Eigenschaften der Lichtwellen zu vergleichen.

4. Die noch offenen Fragen der Electrodynamik, welche die ungeschlossenen Ströme betreffen, dürften der Lösung zugänglicher sein als bisher. Einige solcher Fragen erledigen sich wohl unmittelbar aus den bereits gewonnenen Resultaten. Insofern es der Electrodynamik nur an der Kenntniss gewisser Constanten fehlt, möchten sogar die erhaltenen Resultate vielleicht hinreichen zur Entscheidung zwischen den streitenden Theorien, vorausgesetzt, dass wenigstens eine derselben die richtige wäre.

Gegenwärtig gehe ich indessen auf derartige Anwendungen nicht ein, da ich erst die Ergebnisse weiterer Versuche, deren die Methode offenbar noch viele an die Hand gibt, abzuwarten wünsche.

VIII. *Ueber Interferenz oscillatorischer electrischer Entladungen; von Dr. A. J. von Oettingen.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1—9.)

Schon seit 27 Jahren kennt man den oscillatorischen Charakter der Batterieentladung, und niemand zweifelt daran, dass auch zwei solcher oscillatorischer Entladungen in ein und demselben Drahte sich superponiren müssten. Ich glaube aber nicht, dass bisher solche Interferenzerscheinung experimentell dargestellt wäre. Versucht man nämlich nach dem Schema der Fig. 1 zwei Batterieen A und B auf gleich hohes Potential zu laden, damit sie gleichzeitig durch I und II sich entlüden und im vereinten Bogen in III miteinander interferirten, so liegen zwei Schwierigkeiten vor, nämlich 1. dafür zu sorgen, dass A und B stets gleich hohe Potentiale haben, ohne miteinander leitend verbunden zu sein, und 2., zu erwirken, dass gleichzeitig die Entladungen in I und II beginnen. Erstere Bedingung wäre leicht zu realisiren, indem man A und B, wie die Figur zeigt, durch einen langen schlechten Leiter verbindet, aus dessen Mitte in C die Electricität zuströmt.[1]) Aber vergeblich wird man alsdann das gleichzeitige Eintreten von Entladungen in I und II erwarten. Es kommt stets eine, etwa in I, zuerst zu Stande, und wenn auch in II ein Funke auftritt, so ist derselbe gegen I ganz gewiss verspätet, um einen Bruchtheil der halben Oscillationsdauer von A, worüber ich später berichten werde.

Man erreicht auf einmal beide obenerwähnte Bedingungen mittels einer Schliessung, wie sie bereits von Werner Siemens[2]) zu ganz anderem Zwecke verwerthet wurde, da er die Verspätung des Funkens II gegen I zu messen wünschte, wenn durch Einschaltung eines Telegraphendrahtes der Beginn von II verzögert wurde. Die Funken I und II traten bei Siemens auf einer Walze auf, die in Rotation versetzt werden konnte (s. Fig. 2). Die Batterieen wurden von C aus geladen, während die Innenbelegungen abgeleitet waren. Kurz

---

1) Aehnlich wie ich solches früher verwerthet habe in dem sogenannten Brückenfunkenexperimente (Pogg. Ann. Jubelbd. p. 269.) 1874.

2) W. Siemens, Pogg. Ann. **157.** p 309. 1876.

vor dem Versuche wurde die Erdverbindung getrennt und die Verbindung wie in Fig. 2 hergestellt. „Dann“, heisst es wörtlich, „wurde die Entladung dadurch bewirkt, dass ein mit der Erde leitend verbundenes Messer *D* mittels eines kräftigen Hammerschlages durch den isolirenden Draht *d* getrieben und dadurch eine kurze, aber möglichst widerstandslose Ableitung der verbundenen Belegungen zur Erde herbeigeführt wurde“.[1])

Gerade der in *CD* auftretende Funke bietet aber grosses Interesse dar. Während Siemens seine ganze Aufmerksamkeit ausschliesslich dem zeitlichen Unterschiede von I und II zuwandte, habe ich im Nachstehenden im Funken *CD* schöne Interferenzerscheinungen beobachtet, auch ist es mir gelungen, dieselben photographisch abzubilden.

Das Princip meiner Versuche erkennt man aus der schematischen Figur 3. Die Flaschen oder Batterieen *A* und *B* werden von *C* aus durch den metallischen Arm *F* eines v. Liphart'schen Ausladers gleichzeitig geladen, haben daher stets gleiches Potential. Während des Ladens sind die äusseren Belegungen durch einen Doppelfallarm bei s und s_1 mit der Erde verbunden. Nun werden *A* und *B* gleichzeitig entladen, indem man *F* gegen *K* sinken lässt, wodurch zugleich 1) der Conductor der Electrisirmaschine abgehoben ist und 2) s und s_1 von der Erde abgetrennt worden sind. (Die mechanische Einrichtung für letzteres ist in der Figur fortgelassen.) Die Electricitäten auf den äusseren Belegungen können nur durch die beliebig zu verändernden Widerstände R_a und R_b und durch die Funken I und II zur Erde abfliessen. Selbstverständlich müssen *A* und *B* gut isolirt aufgestellt sein. In III tritt nun der Interferenzfunke auf. Hier wird die Electricität der Innenbelegung ohne Widerstand (ausser den Funken IV und III) zur Erde abgeführt. Man wird die Siemens'sche Vorrichtung wiedererkennen, wenn man sich III und IV metallisch geschlossen denkt. — III und IV haben ganz gleichen oscillatorischen oder richtiger Interferenzcharakter. In V tritt im allgemeinen kein Funke auf, weil der Spiegelzeiger irgendwo sich befindet,

1) W. Siemens, l. c. p. 313.

wenn der Fallarm die Strecke V metallisch schliesst. Ein rasches Schliessen der ganzen Verbindung mit der Erde ändert nicht wesentlich die Entladung, denn das Abströmen in der beliebig kurzen Leitung von A und B über IV und III geschieht doch nur in demselben Rhythmus, wie ein solcher in den von R_a und R_b bedingten Oscillationen der anderen Belegungen gegeben ist, denn äussere und innere Belegung haben stets denselben Rhythmus.

Die beiden Oscillationsdauern sind bedingt eine jede durch die Capacität jeder Batterie und durch das Selbstpotential beider Gesammtleitungen vom äusseren Beleg über die Erde bis zum inneren Beleg. Da R_a und R_b spiralförmig gewickelte Drähte von mindestens 100 Metern Länge waren, so kann man diese als allein massgebend betrachten. Jede auf der äusseren Belegung statthabende Potentialänderung erzeugt eine entsprechende auf der inneren Belegung. — Die Versuche gelingen übrigens auch dann, wenn man, in der Art wie Figur 4, den Funken III auf I und II folgen lässt. A entladet sich durch I und III, B durch II und III. In III tritt eine völlig reine Interferenz auf, nur muss wieder ähnlich wie früher, durch Senken des Fallarmes F die Entladung herbeigeführt werden. Um die Interferenzfunken richtig zu verstehen, überlege man, dass die in I und II getrennt vorhandenen Ströme in III bald gleichgerichtet sind und sich verstärken, bald entgegengerichtet und sich schwächen oder vernichten entsprechend der folgenden Formel für die Summe der beiden Stromstärken:

$$i = a \, . \, e^{-ht} \sin 2\pi \frac{t}{\tau} + a \, . \, e^{-h'.t} \sin 2\pi \frac{t}{\tau'},$$

wo: $$\tau = \frac{\pi \sqrt{C.W}}{c} \quad \text{und} \quad \tau' = \frac{\pi \sqrt{C'.W'}}{c},$$

und C, C' die beiden Capacitäten, W und W' die Selbstpotentiale von R_a und R_b bedeuten.[1]) Die Grösse $e^{-h\tau}$ und $e^{-h\tau'}$ war sehr nahe gleich Eins. — R_a und R_b waren Kupferdrahtspiralen von 1,75 mm Dicke, auf Holz unifilar gewickelt in einer einzigen Schicht. — Sehr nahe durfte W proportional

1) Vorstehende Gleichungen sind dem Interferenzschema der Figuren angepasst. Allgemeiner wären die Amplituden verschieden anzusetzen.

den Widerständen w angenommen werden, da keine absoluten Messungen bezweckt wurden. In Uebereinstimmung mit der Theorie wurden die Oscillationsdauern bei gleichem C proportional $\sqrt{W}$ gefunden, wie Kirchhoff's Berechnung der Feddersen'schen Versuche schon bewiesen hatte.[1] Aus den zahlreich gefertigten Photographien sollen hier nur vier typische Fälle mitgetheilt werden.

Capacitäten von A	Capacitäten von B	Drahtspiralenlänge von A (in Metern)	Drahtspiralenlänge von B (in Metern)	Oscillationsdauer Milliontelsecunde τ	Oscillationsdauer Milliontelsecunde τ'	Verhältniss der Oscillationsdauer	Fig.
37,1	37,0	426	416	39,0	39,0	1 : 1	6
18,5	19,7	226	464	21,1	31,5	2 : 3	7
„	„	226	344	19,2	24,0	4 : 5	8
„	„	123	344	14,0	24,5	4 : 7	9

Die zur Interferenz gebrachten Verhältnisse der Oscillationsdauern in ganzen Zahlen wurden erhalten durch Widerstände, die nahe proportional den Quadraten der gewünschten Oscillationsdauern waren. Ferner sei noch erwähnt, dass ebenso gelungene Versuche mit den Verhältnissen 5:7, 5:8, 9:16 und anderen angestellt waren, die wir zurückhalten können, weil sie ebendasselbe lehren, wie die hier mitgetheilten Abbildungen.[2]

Auf Fig. 5 findet man die drei Funkenstrecken abgebildet. Die Electroden sind Stäbe aus Zinn. Feddersen fand schon, dass dieses Metall am präcisesten erglühe und wieder verlösche. Mit keinem anderen Metalle kann man so reine Bilder erhalten.

Fig. 6—9 bringt die Entladungsfunken. Zu jedem Versuche gehören je drei Entladungsbilder, entsprechend den beiden einfachen Entladungen in I und II und dem Interferenzfunken in III, welch letzterer aus den variablen Stromstärken I und II erschlossen werden kann.[3]

1) Pogg. Ann. **121.** p. 551. 1864.

2) Die Originalplatten wurden sämmtlich in der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 20. Jan. 1888 vorgezeigt.

3) Es wurde der rotirende Planspiegel mit der photographischen Camera combinirt, wie solches ich in einer anderen Arbeit beschrieben habe (Wied. Ann. **33.** p. 586. 1888), und zwar Nr. 6, 8 und 9 mit Steinheilaplanat Nr. 4, und Fig. 7 mit Dallmeyer B,1.

In jeder der vier Figuren wurde ein Wellenschema entworfen, Fig. 6_a — 9_a. Streng genommen, müssten im Schema die Decremente der Amplituden $e^{-h\tau}$ und $e^{-h\tau'}$ Berücksichtigung finden. Indess gehörte dazu eine genaue Kenntniss dieser Factoren. Hierauf durfte verzichtet werden, wenn es nur galt, den Typus der Erscheinung zu kennzeichnen.

Dem Wellenberge im Schema entspricht eine positive Bewegung von 0 anhebend, ein Maximum erreichend und bis 0 abnehmend. Analog entspricht dem schematischen Wellenthal eine negative Strömung. Im Momente, wo der Wellenberg zu Ende, und $i = 0$ geworden, hat die Batterie ein negatives Potentialmaximum, am Ende des Wellenthales ist das Batteriepotential wieder positiv. Man beachte noch, dass schwache Ströme nur am positiven Pol deutlich auftreten, und bei stärkeren Strömen ist zwar das Leuchten am negativen Pole merklich, aber weit schwächer als am positiven, sodass das Alterniren der Stromrichtung deutlich hervortritt.

In Fig. 6 schwingt die Electricität unisono, daher der Interferenzfunke III das Bild der Theilfunken nur verstärkt wiedergibt.

In Fig. 7 ist das Verhältniss $\tau : \tau' = 2 : 3$ gegeben. Das Schema lehrt, dass der Interferenzfunke eine starke positive Oscillation, dann eine starke negative, dann eine schwache positive, dann eine schwache negative. Dann folgen stets vier starke, dann zwei schwache Halboscillationen. Unter den vier starken sind die beiden mittleren viel kräftiger (s. Schema 7_a). Diese Variationen lassen sich bis zum sechsten Interferenzmaximum verfolgen, entsprechend zwölf ganzen Oscillationen in I und 18 in II. Diese sechs Maxima sind analog dem Combinationsdifferenztone bei Schallwellen.

In Fig. 8 ist $\tau : \tau' = 4 : 5$. Auf acht Halboscillationen in I kommen zehn in II. Das Schema 8_a gibt folgenden Charakter des Interferenzstromes:

2 starke Halboscillationen	4 starke Halboscillationen
2 mässige „ „	2 mässige „ „
2 schwache „ „ (kaum sichtbar)	2 schwache „ „
	2 mässige „ „
2 mässige Halboscillationen	4 starke „ „ u. s. f.

Stets beginnt III mit einem Maximum, weil beide Entladungen zugleich beginnen. An das vollendete Schema reiht sich dasselbe von vorn wieder an, daher im Interferenzbilde stets am Anfange nur ein halbes Maximumphänomen auftritt. Die Photographie 8 III ist ein getreues Abbild des Schemas 8_a.

Fig. 9 bringt $\tau : \tau' = 4 : 7$, also acht Halboscillationen auf 14. Das Schema 9_a ist interessant, sofern dem positiven Strome zwei negative nacheinander folgen. Das zwischen *b* und *c* liegende relative Maximum entspricht nicht einer positiven Strömung, sondern einem Herabsinken der negativen auf 0. Wir haben folgende Uebersicht:

1 starke positive Halboscill.	1 starke positive Halboscill.
1 mässige negative " "	1 starke negative " "
noch 1 mässige negative " "	1 mässige positive " "
1 starke positive " "	noch 1 mässige positive " "
1 starke negative " "	1 starke negative " "
2 fast gänzl. fehlende " "	u. s. f. wieder von vorne.

also wechseln zehn Halboscillationen mit zwei fast gänzlich vernichteten. Ich versuche, zum besseren Verständniss noch das Schema 9_b hinzuzufügen. Eine Periode reicht von *a* bis *m*, und von *n* weiter, — oder von *g* bis *s*. Von einer bestimmten Combinationswelle kann insofern nicht geredet werden, als die Interferenzmaxima gar nicht äquidistant sind (s. Fig. 9_a).

Interessant wäre es, eine Interferenz mit Phasendifferenz am Anfange darzustellen. Solches lässt sich experimentell erzwingen und mit dem rotirenden Spiegel controliren. Für gewisse feine chronoskopische Messungen, für Schlierenapparatversuche u. a. dürften solche Versuche von Werth sein. Ich hoffe, darauf zurückzukommen.

Dorpat, März 1888.

IX. *Ueber die Widerstandsänderungen, welche Metalllegirungen beim Schmelzen zeigen; von C. L. Weber.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 9—10.)

Es ist bekannt, dass die Metalle beim Schmelzen eine erhebliche Veränderung ihres Leitungsvermögens erfahren; für die meisten Metalle erhöht sich der Widerstand, wenn sie schmelzen; bei einzelnen findet eine Verminderung statt. Ueber das Verhalten der Legirungen ist sehr wenig bekannt. Nachdem ich vor einiger Zeit diese Verhältnisse am Rose'schen, Lipowitz'schen und Wood'schen Metall untersucht habe[1]), hielt ich es für interessant, derartige Beobachtungen an einigen Legirungen anzustellen, die blos aus zwei Metallen bestehen, deren Mengenverhältniss man beliebig ändern kann.

Im Folgenden gebe ich die Resultate dieser Versuche für Legirungen von Zinn mit Blei und von Zinn mit Wismuth. Der Verlauf des Schmelzprocesses bei derartigen Legirungen ist durch die Untersuchungen von Rudberg, E. Wiedemann etc. in allgemeinen Umrissen festgestellt; systematische Beobachtungen an ganzen Reihen derselben enthalten die neueren Arbeiten von Spring[2]) und Mazzotto.[3]) Wie sich zeigen wird, bestehen zwischen dem Gang der Wärmetönungen, welchen diese Forscher untersucht haben, und dem Verlauf des electrischen Widerstandes weitgehende Analogien.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie ich sie früher beschrieben habe; zur Erwärmung diente ein Paraffinbad, das durch einen Wassermotor beständig umgerührt wurde. Die Temperaturen sind mit einem Quecksilberthermometer bestimmt, welches zu verschiedenen Zeiten mit dem Luftthermometer verglichen wurde. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf das Luftthermometer.

---

1) C. L. Weber, Wied. Ann. **27.** p. 145. 1886.

2) W. Spring. Bull. Brux. (3) **11.** p. 355. 1886.

3) Mazzotto, Mem. del. R. Ist. Lomb. **16.** p. 1. 1886.

Tabelle I. Zinn-Blei-Legirungen.

Gehalt an Blei in Gewichtsprocenten.

10,06 Proc.		21,65 Proc.		33,47 Proc.		40,27 Proc.	
Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.
15,2	0,145	14,7	0,156	13,7	0,163	14,4	0,162
24,7	0.152	37,0	0,167	29,3	0,178	66,2	0,194
41,3	0,161	52,3	0,177	82,0	0,206	85,9	0,207
54,7	0,169	103,3	0,207	90,3	0,212	99,3	0,216
75,2	0,181	126,7	0,221	103,0	0,218	118,4	0,229
91,5	0,184	154,5	0,239	127,3	0,236	137,6	0.244
116,2	0,204	164,8	0,247	154,5	0,256	148,0	0,252
162,0	0,233	167,6	0,251	169,3	0,270	157,7	0,261
171,3	0,242	173,2	0,266	175,2	0,277	162,0	0,265
177,0	0,245	176,3	0,291	179,7	0,285	167,3	0,271
179,2	0.252	178,6	0,336	180,0	0,290	177,6	0,282
181,7	0,300	181,7	0,377	182,0	0,377	180,4	0,286
184,0	0,309	186,2	0,412	182,4	0,448	181,6	0,304
186,2	0,316	189,5	0,448	184,7	0,561	183,0	0,562
192,7	0,343	191,4	0,474	186,0	0,578	185,3	0,587
200,4	0,410	193,4	0,508	189,2	0,591	185,6	0,596
208,8	0,544	195,2	0,538	194,7	0,594	187,1	0,603
211,7	0,547	197,3	0,553	208,0	0,598	188,6	0,609
220,2	0,547	200,1	0,563	215,7	0,601	192,8	0,620
233,4	0,551	204,1	0,565	236,4	0,608	199,1	0,628
243,8	0,553	220,5	0,567	248,8	0,611	227,7	0,633
252,8	0,557	240,3	0,574	253,2	0,612	245,6	0.641
		247,8	0,577			264,0	0,646

Zinn-Blei-Legirungen.

Gehalt an Blei in Gewichtsprocenten.

50,14 Proc.		60,01 Proc.		50,14 Proc.		60,01 Proc.	
Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.
15,3	0,174	14,9	0,190	204,9	0,619	187,8	0,512
65.4	0,205	99.5	0,248	213.4	0,657	192,8	0,523
104,3	0,232	138,6	0,279	226,7	0,655	205,5	0,560
140,4	0,260	159.7	0,304	243,0	0,658	217,2	0,595
149,4	0,267	169,3	0,315	261,0	0,665	226.3	0,655
168,0	0,286	177,2	0,324			233,7	0,699
178,8	0,300	179,4	0,329			236,5	0,701
182,0	0,304	180,7	0,344			242,8	0,711
184,0	0,536	181,5	0,426			251,3	0,713
185,2	0,542	183.0	0,494			262,7	0,718
195,5	0,584	185,7	0,507			273.5	0,722

Tabelle II. Zinn-Wismuth-Legirungen.

Gehalt an Wismuth in Gewichtsprocenten.

9,47 Proc.		12,54 Proc.		24,70 Proc.		38,91 Proc.	
Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.
12,1	0,172	15,3	0,198	15,3	0,274	13,7	0,325
35,7	0,184	54,0	0,223	35,0	0,289	35,9	0,346
45,6	0,190	74,5	0,234	59,5	0,307	50,2	0,360
67,4	0,202	93,7	0,246	75,1	0,319	59,4	0,370
90,0	0,215	100,4	0,252	99,7	0,343	74,4	0,391
102,5	0,224	108,0	0,256	121,4	0,362	91,0	0,422
120,7	0,236	116,7	0,262	133,6	0,372	93,0	0,434
135,6	0,245	128,5	0,269	135,4	0,372	95,5	0,438
144,6	0,250	143,6	0,279	137,9	0,365	99,3	0,444
158,7	0,257	151,9	0,285	141,8	0,370	107,1	0,457
167,0	0,258	160,5	0,293	144,6	0,374	117,2	0,471
186,2	0,284	176,7	0,310	151,2	0,384	134,0	0,496
198,2	0,310	184,7	0,326	157,7	0,396	137,7	0,497
211,5	0,400	199,0	0,383	179,2	0,469	141,6	0,509
217,4	0,529	206,9	0,478	194,2	0,604	147,1	0,530
224,7	0,553	210,0	0,546	194,7	0,626	156,2	0,571
239,3	0,554	212,1	0,572	200,3	0,638	164,3	0,632
251,4	0,560	217,7	0,572	205,4	0,640	172,4	0,705
		230,7	0,574	212,4	0,636	178,2	0,713
		243,8	0,581	219,7	0,638	197,9	0,720
		253,0	0,586	234,0	0,646	214,2	0,726
				242,8	0,648	235,2	0,734
				254,8	0,652	242,3	0,738
						253,3	0,739
49,95 Proc.		54,5 Proc.		60,35 Proc.		68,92 Proc.	
23,5	0,518	15,7	0,572	13,5	0,711	10,4	0,877
34,1	0,538	33,0	0,596	25,1	0,733	30,6	0,920
44,9	0,548	45,6	0,613	45,3	0,767	65,9	0,996
58,7	0,563	73,9	0,654	55,5	0,786	97,8	1,105
81,9	0,599	81,6	0,669	69,1	0,810	108,8	1,137
97,9	0,640	93,7	0,690	97,0	0,880	132,1	1,195
111,0	0,665	100,9	0,708	107,5	0,906	139,9	1,209
128,1	0,694	113,7	0,738	120,5	0,927	143,1	1,194
129,5	0,681	126,3	0,761	128,1	0,936	149,4	1,152
135,6	0,708	129,5	0,766	136,2	0,943	156,2	1,097
141,6	0,744	137,9	0,774	138,6	0,945	161,4	1,021
148,6	0,787	139,8	0,779	142,1	0,931	165,3	0,985
153,2	0,793	145,3	0,820	143,6	0,916	185,2	0,989
176,2	0,804	149,4	0,824	147,3	0,908	204,4	0,992
200,7	0,813	170,6	0,833	155,5	0,883	213,0	0,996
216,2	0,821	185,9	0,840	166,3	0,890	230,0	1,002
231,9	0,828	205,5	0,849	189,9	0,899	245,0	1,010
244,6	0,834	220,9	0,853	207,9	0,907	253,8	1,011
		234,4	0,862	222,2	0,913		
		243,3	0,867	231,7	0,917		
		251,8	0,870	241,6	0,922		
				252,8	0,925		

Zinn-Wismuth-Legirungen.

Gehalt an Wismuth in Gewichtsprocenten.

80,33 Proc.		80,33 Proc.	
Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.
12,7	1,373	146,3	1,775
34,6	1,443	156,0	1,709
60,0	1,519	166,3	1,598
90,4	1,646	173,2	1,499
94,8	1,668	187,4	1,360
108,0	1,718	196,4	1,231
127,0	1,786	202,1	1,085
131,5	1,800	214,7	1,111
133,0	1,810	223,2	1,114
137,3	1,842	243,6	1,120
141,6	1,809	260,0	1,126

Auf Grund der mitgetheilten Tabellen sind die Curven in Fig. 9 und 10 gezeichnet, welche den Verlauf der Erscheinungen in übersichtlicher Weise erkennen lassen. Es sei bemerkt, dass die mitgetheilten Zahlen sich auf Beobachtungen während des Erwärmens beziehen; beim Abkühlen treten gewisse Abweichungen auf; so erhält man z. B. die charakteristischen Punkte stets bei etwas tieferer Temperatur infolge von Ueberschmelzungsvorgängen; auf diese weiter einzugehen, halte ich für wenig lohnend.

Zinn-Blei-Legirungen.

Unter diesen existirt bekanntlich eine von besonders einfachem Verhalten; man nimmt meistens an, es sei dies diejenige, welche der chemischen Verbindung $PbSn_3$ entspricht; nach meinen Versuchen scheint mir eher der Legirung von 33 Proc. Bleigehalt diese Rolle zuzutheilen zu sein; diese entspricht der Formel Pb_2Sn_7. Sie zeigt beim Schmelzpunkt eine einmalige plötzliche Vergrösserung des Widerstandes, verhält sich also ganz so, wie ein einfaches Metall, z. B. das reine Zinn. Wie bei allen anderen Legirungen der Schmelzprocess in zwei Vorgänge zerfällt, deren erster stets bei derselben Temperatur eintritt und sprungweise verläuft, während der zweite sich durch ein grösseres Temperaturintervall hinzieht, welches sich verschieden weit erstreckt, je nach der Zusammensetzung der Legirung; so zeigt sich

auch die ganze Widerstandsänderung, welche durch das Schmelzen entsteht, in zwei Theile getheilt. Zuerst tritt bei dem allen Legirungen gemeinsamen sogenannten „ersten Schmelzpunkt“ eine sprungförmige Erhöhung des Widerstandes auf; daran schliesst sich dann der zweite Theil an in Form einer mit der Temperatur rasch steigenden Zunahme, die bis zur vollendeten Schmelzung andauert. Die erste sprungförmige Vergrösserung macht einen um so grösseren Theil der gesammten Widerstandsänderung aus, je mehr sich die Legirung in ihrer Zusammensetzung derjenigen vom einfachsten Verhalten nähert. Die gesammte Widerstandsänderung beträgt bei Zinn 50 Proc. des Widerstandes der geschmolzenen Legirung; bei Blei nach de la Rive ebensoviel; für die untersuchten sechs Legirungen ergibt sich der gleiche Betrag für die beiden von 33,5 Proc. Pb und von 40,3 Proc. Pb; die anderen, nämlich die mit 10, 21, 50 und 60 Proc. Pb ergeben etwas mehr, nämlich 55 Proc. Nach Mazzotto macht sich für die Blei-Zinn-Legirungen noch ein Punkt molecularer Umlagerung bemerkbar, den er auf 150° fixirt. Durch die Widerstandsmessungen konnte eine derartige Erscheinung in der That auch unzweideutig nachgewiesen werden, doch zeigte sie sich nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden, auch ist der Betrag der hiervon herrührenden Widerstandsänderung zu klein, um in den Curven deutlich zum Ausdruck zu kommen.

Zinn-Wismuth-Legirungen.

Hier liegen die Verhältnisse nicht ganz so einfach, wie bei der vorhergehenden Reihe. Es ist bekannt, dass Wismuth seinen Widerstand beim Schmelzen vermindert, wie es auch sein Volumen verkleinert. De la Rive fand für den specifischen Widerstand des festen und flüssigen Wismuths in der Nähe des Schmelzpunktes die resp. Zahlen 2,9 und 1,9; sodass die Aenderung nahe 50 Proc. vom Widerstand des geschmolzenen Metalls beträgt.

Aus meinen Beobachtungen ergab sich für festes Wismuth beim Schmelzpunkt ebenfalls 2,9, für das flüssige aber blos 1,35, sodass der Sprung bedeutend grösser erscheint. Da das

reine Zinn seinen Widerstand beim Schmelzen erhöht, so lässt sich über das Verhalten der Legirungen von vornherein nichts aussagen.

Ein Blick auf die Curven der Figur 10 lehrt zunächst, dass auch hier ein constanter Schmelzpunkt existirt, der fast allen Legirungen gleichmässig zukommt; er liegt ungefähr bei 140°. Bei den zwei Präparaten von geringem Wismuthgehalt (9,5 und 12,5 Proc. Bi) ist derselbe jedoch noch nicht scharf erkennbar. Hier sieht man blos, dass der Schmelzpunkt von dem des reinen Zinns herabgedrückt ist auf 220, resp. 210°; der Beginn des Schmelzens ist nur undeutlich zu erkennen. Die Widerstandsänderung beträgt ungefähr ebensoviel wie für das reine Zinn.

Die Legirungen von 25 bis 50 Proc. Wismuthgehalt zeigen übereinstimmend bei ca. 140° eine plötzliche sprungweise Verminderung des Widerstandes, die aber einen geringen Betrag erreicht; worauf dann, dem weiteren Verlauf der Schmelzung entsprechend, eine Vermehrung eintritt, bis der Schmelzprocess beendet ist.

Die an Wismuth reicheren Legirungen von 60 bis 90 Proc. weisen eine bei 140° beginnende, bis zur vollendeten Schmelzung andauernde Verringerung ihres Widerstandes auf. Von den untersuchten Legirungen erleidet die von 54,5 Proc. Bi die geringste Veränderung beim Schmelzen. Es ist wahrscheinlich, dass sich diese Aenderung noch mehr vermindert für eine Legirung, die zwischen der 54procentigen und der 60procentigen liegt. Dies würde übereinstimmen mit den Beobachtungen von Mazzotto, der die Bildung einer Verbindung von der Formel Bi_3Sn_4 annimmt, entsprechend einem Gehalt von 57 Proc. Wismuth. Dass jedoch eine so weit gehende Vereinfachung des Verlaufes, wie wir sie bei der Pb-Sn-Legirung kennen gelernt haben, hier nicht zu erwarten ist, geht aus den Beobachtungen beim Abkühlen hervor. Diese sind in Fig. 10 für die Legirung 54,5 Proc. Bi durch die punktirte Curve dargestellt und lassen erkennen, dass die Gesammtänderung im Widerstand auch hier noch durch zwei getrennte Vorgänge hervorgerufen wird, welche sich im Effect theilweise compensiren; es erfolgt

beim Erkalten des flüssigen Gemisches zuerst eine starke Abnahme, dann eine plötzliche, ungefähr halb so grosse Zunahme des Widerstandes; eine Erscheinung, die sich beim umgekehrten Gang der Temperatur allerdings stark verwischt.

Auch für die Wismuthlegirungen lässt sich die Existenz eines Punktes molecularer Umlagerung unterhalb des Schmelzpunktes constatiren, es tritt jedoch diese Umlagerung in der Regel nicht plötzlich ein, sondern verläuft allmählich; es ist das Eintreten einer scharf charakterisirten Widerstandsänderung, welche diesen Vorgang begleitet, und wie sie z. B. in der Fig. 10 an der Curve der Legirung von 38,9 Proc. Bi bei 93° auftritt, ganz davon abhängig, wie man den Gang der Erwärmung oder Abkühlung leitet.

Diese molecularen Umlagerungen, welche den regelmässigen Verlauf des Widerstandes unterhalb des Schmelzpunktes stören, beeinträchtigen namentlich eine genaue Bestimmung der Temperaturcoëfficienten der festen Legirungen. Im grossen und ganzen sind jedoch diese Temperaturcoëfficienten nicht sehr verschieden, sie bewegen sich zwischen den Werthen 0,002 und 0,004. Die flüssigen Legirungen haben Temperaturcoëfficienten von 0,0005 bis 0,0008.

Für reines Wismuth in festem Zustande werden häufig negative Temperaturcoëfficienten beobachtet, so fanden neuerdings wieder A. v. Ettingshausen und W. Nernst zwischen 0 und 30° den Werth: $-0{,}0012$; ich fand bei dem von mir untersuchten Metall, dass der Widerstand anfangs fiel bis zu 100° ungefähr mit einem Temperaturcoëfficienten von $-0{,}0006$; darauf stieg der Widerstand bis zum Schmelzpunkt. Die Lage des Minimums verschob sich jedoch bei wiederholter Erwärmung und Abkühlung zwischen 80 und 120°.

Diese Erscheinung bestätigt offenbar die schon von Matthiessen hervorgehobene Thatsache, dass bei reinem Wismuth die Ursachen, welche das electrische Leitvermögen bedingen, in hohem Grade von seiner krystallinischen Structur abhängig sind. Man konnte versucht sein, anzunehmen, dass auch die starke Abnahme im Widerstand, die das Wismuth beim Uebergang vom festen zum flüssigen Zustand

erleidet, nur eine Folge der bei diesem Metall so hervorragend ausgeprägten krystallinischen Structur sei. Dies aber würde, wie mir scheint, mit den mitgetheilten Beobachtungen nicht zu vereinbaren sein; da ja diese Abnahme im Widerstand auch bei den Legirungen des Wismuths sich findet; denn wir können nicht wohl annehmen, dass die einzelnen Wismuththeilchen, welche in dem übrigen Theil der Legirung aufgelöst sind, im Stande seien, ähnlich grosse Krystalle zu bilden, wie das reine Metall.

Dies scheint mir das hauptsächlichste Resultat der besprochenen Versuche zu sein, dass wir die Eigenthümlichkeit des Wismuths, seinen Widerstand beim Schmelzen zu vermindern, als eine specifische Eigenschaft dieses Metalles betrachten müssen, nicht als eine zufällige, die blos durch die besondere Structur bedingt wäre.

München, März 1888.

X. *Die Accumulatoren mit Rücksicht auf ihre Verwendung als Gebrauchselemente im Laboratorium; von W. Kohlrausch.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 11—12.)

---

1. Die technische Ausbildung der Accumulatoren ist zur Zeit so weit gediehen, dass man deren Anschaffung für den Gebrauch in den chemischen und besonders in den physikalischen Laboratorien wohl empfehlen kann. Dass ein Bedürfniss im Laboratorium nach einem Element vorliegt, welches bei nahe constanter electromotorischer Kraft starke Ströme längere Zeit hindurch zuverlässig liefert, und dass auch die brauchbarsten der Primärelemente diesem Bedürfniss nur mangelhaft entsprechen, unterliegt wohl keinem Zweifel. Ich habe nun seit mehreren Jahren mit Accumulatoren verschiedener Systeme gearbeitet, einige Sorten genau untersucht, auch Batterien selbst gebaut und will hier kurz die Erfahrungen, die ich gemacht habe, zusammenschreiben. Etwas wesentlich Neues

enthalten die nachfolgenden Zeilen kaum, dagegen eine Anzahl brauchbarer praktischer Winke. Die Mittheilung der guten Erfahrungen ist vielleicht manchen der Herren Collegen willkommen, und vor schlechten Erfahrungen kann ich vielleicht hier und da schützen.

Die wesentlichsten Vortheile der Accumulatoren liegen neben der steten Bereitschaft der Elemente darin, dass man genau weiss, was man von dem geladenen Element zu erwarten hat, dass die Leistungen der Accumulatoren im Vergleich mit anderen, den gleichen Raum beanspruchenden Elementen sehr hoch und äusserst zuverlässig sind, dass der innere Widerstand sehr klein ist, und dass endlich fast alle Belästigungen fortfallen, die das Zusammensetzen der Primärelemente und die Verwendung der starken Säuren mit sich bringt.

Von Nachtheilen sind auch die Accumulatoren nicht frei. Vor allen Dingen erfordern sie Ladung, um gebrauchsfähig zu sein. Die Elemente sind ferner im allgemeinen zu schwer, um bequem transportabel zu sein. Sollen Gruppen von Accumulatoren an beliebigen Plätzen im Laboratorium aufgestellt werden können, so kann man sie übrigens dadurch transportabel machen, dass man sie auf einem starken Brett mit Randleisten ein für allemal aufstellt und an den Enden des Brettes starke Handgriffe anbringt. Nur thut man gut, die Handgriffe so nach oben zu biegen, dass beim Tragen der Schwerpunkt erheblich tiefer als die tragenden Hände liegt.

Es müssen ferner die Elemente, wenn sie nicht leiden sollen, nach dem Entladen möglichst bald wieder geladen werden, und sollen auch mit geringer Ladung nicht lange stehen.

Die während der letzten Periode des Ladens aufsteigenden Gasblasen reissen Schwefelsäure mit sich, welche in der Umgebung der Elemente befindliche Metalle angreift und Hustenreiz erzeugt. Nachtheile älterer Systeme, z. B. das Ausfallen der Füllmasse aus den Bleiplatten, das Werfen der positiven Platten mit inneren Kurzschlüssen im Gefolge hat man neuerdings vermeiden gelernt. Es scheint nach den neueren Formen überhaupt, als ob man die Lebensdauer der Accumulatoren mit der Zeit auf viele Jahre wird verbürgen können.

Ich beziehe mich im Folgenden nur auf Accumulatoren,

welche auf oder in den Bleiplatten eine Füllmasse enthalten, da die ursprüngliche Planté'sche Form, bei welcher die electromotorisch wirksamen Zersetzungsproducte aus den Bleiplatten selbst ausschliesslich gebildet wurden, kaum noch fabricirt werden.

2. Verlauf der Erscheinungen beim Laden und Entladen mit normaler Stromstärke. Wenn man die Stromstärke durch eingeschaltete Widerstände nahe constant und auf dem „normalen" Werth — d. h. auf dem grössten Werth, welcher noch gute Nutzeffecte liefert — erhält, so ergeben sich etwa die Curven Fig. 11 für den Verlauf der Spannung an den Klemmen der Elemente mit der Zeit. Die Kreuze bedeuten Spannungen der stromlosen Elemente, die ausgezogenen Curvenstrecken den Verlauf der Spannung während der Ladung und Entladung, die gestrichelten Curventheile den ferneren Verlauf, falls nicht rechtzeitig unterbrochen wird, die punktirten Linien den ungefähren Verlauf der Spannung der geöffneten Elemente. Für die Zeit als Abscisse ist hier ein bestimmtes Beispiel zu Grunde gelegt. Die Zeiten für Ladung und Entladung bei voller Stromstärke schwanken bei verschiedenen Formen der Elemente zwischen vier und zehn Stunden. Dagegen ist der absolute Werth der Spannungen und ihr Verlauf nicht wesentlich von der Form der Accumulatoren abhängig. Selbstverständlich aber ist die Klemmenspannung von der Stromstärke abhängig, und zwar ist sie beim Laden um so niedriger, beim Entladen um so höher, je kleiner die angewendeten Stromstärken sind. Diese Unterschiede betragen jedoch wegen des kleinen inneren Widerstandes der Elemente meist nur einige hundertel, höchstens 0,15 Volt, solange die normale Stromstärke nicht überschritten wird.

Die Erfahrung ergibt im einzelnen folgendes: Die Spannung des ungeladenen offenen Accumulators von 1,9 bis 1,95 Volt steigt kurz nach Beginn der Ladung auf etwa 2,1 Volt, wächst zuerst langsam, später rascher auf 2,35 bis 2,45 Volt und bleibt dann fernerhin wesentlich constant. Von der Zeit an, wo die Spannung bei gleichbleibender Stromstärke nicht mehr wächst, geht fast alle zugeführte Electricität in Form von Wasserstoff und Sauerstoff verloren. Man wird also die

Ladung vorher bei *a* Fig. 11 abbrechen. Leichte, später zunehmende Gasbildung pflegt bei 2,2 bis 2,35 Volt — nicht immer an beiden Electroden gleichzeitig — zu beginnen und bis zum Ende der Ladung sehr lebhaft zu werden. Sofort nach dem Unterbrechen der Ladung sinkt die Spannung um den Werth wi, wo w den inneren Widerstand des Elementes i die Stromstärke bedeutet. Hat das offene Element einige Stunden geladen gestanden, so beträgt die Spannung 2,0 bis 2,05 Volt.

Das specifische Gewicht der Säure, welches in dem ungeladenen Element 1,11 bis 1,15 betragen soll, steigt beim Laden je nach der Menge der Säure im Vergleich mit der Fläche der Electroden auf den Werth 1,15 bis 1,2.

Bei der Entladung mit normaler Stromstärke pflegt die Spannung mit dem Werth 1,92 bis 1,95 einzusetzen. Sie sinkt bei fortgesetzter Entladung anfangs langsam, später rascher auf etwa 1,8 bis 1,75 Volt, wo die Entladung zu unterbrechen ist — bei *b* Fig. 11 —, da von nun an die Spannung in wenigen Minuten rapide abzufallen pflegt. Nach Beendigung der Entladung erhebt sich der Werth der Spannung anfangs sehr rasch, später allmählich wieder auf den Werth 1,9 bis 1,95 Volt, würde aber bei wiederholtem Stromschluss sofort wieder abfallen. Das specifische Gewicht der Säure sinkt während der Entladung wieder auf den Anfangswerth vor der Ladung.

Im allgemeinen sind folgende Mittelwerthe etwa zutreffend. Die mittlere Spannung beträgt beim Laden 2,15 bis 2,19 Volt, beim Entladen 1,86 bis 1,9 Volt, normale Stromstärke vorausgesetzt. Das Verhältniss beider Spannungen ist etwa 0,87. 90 bis 93 Proc. der hineingeladenen Stunden-Ampère (Electricitätsmenge) pflegen, wenn die Zeit zwischen Ladung und Entladung 1 bis 2 Tage nicht überschreitet, beim Entladen wieder zu erscheinen. Daher beträgt der Nutzeffect eines guten Accumulators in Stunden-Volt-Ampère (electrische Arbeit) etwa $0,87 \times 91,5 = 80$ Proc., d. h. 80 Proc. der Ladungsarbeit sind bei der Entladung wieder verfügbar.

Die normale Stromstärke richtet sich wesentlich nach der Grösse der freien, wirksamen Fläche der positiven Electroden. Die Stromdichte, d. h. die Stromstärke, welche auf ein Quad-

ratdecimeter beiderseitiger Fläche der positiven Electrode entfällt, schwankt bei verschiedenen Formen zwischen 0,5 und 0,7 Ampère / qdm.

3. Die Messung des inneren Widerstandes der Accumulatoren, welche wegen seines geringen Betrages und der hohen Spannung bei Anwendung der gebräuchlichen Methoden Schwierigkeiten bietet, kann leicht bei den Ladungen und Entladungen selbst geschehen. Ist e die electromotorische Kraft, k die Klemmenspannung, i die Stromstärke, w der innere Widerstand, so bestehen folgende Gleichungen:

bei der Ladung $k = e + iw$,
bei der Entladung $e = k + iw$.

Kurz vor der Ladung, beziehungsweise vor der Entladung, wenn die Accumulatoren einige Stunden geruht haben, beobachte man bei offenem Element die electromotorische Kraft e. (Siehe unter 4. Messapparate; die Einschaltung des Torsionsgalvanometers mit dem erforderlichen Widerstande macht keinen nennenswerthen Fehler, besonders wenn ein solches „für schwache Ströme" verwendet wird.) Sofort nach dem Schliessen des Ladungs-, bezw. Entladungsstromes messe man die Klemmenspannung k. Die zusammengehörigen Werthe von k, e und i geben den zugehörigen Werth von w. Auch eine Messung am Schluss der Ladung gibt brauchbare Werthe. Der Widerstand des ungeladenen Elementes ist wohl wegen des gebildeten Bleisulfates und des geringeren electrischen Leitungsvermögens der Säure (siehe oben Nr. 2) etwas grösser als der des geladenen Elementes.

Ich führe einige Beispiele an. Bei Accumulatoren mit 5 mm Plattenabstand mit je 30 qdm Electrodenfläche und 20 Ampère-Normalstrom fand ich als inneren Widerstand im geladenen Zustande 0,0046, im ungeladenen 0,0067 Ohm. Die Berechnung des Widerstandes der Bleigitter und der Säure ergab nur 0,0003 Ohm. Bei anderen Accumulatoren mit 12 qdm Electrodenfläche und 6 Ampère-Normalstrom bei ca. 1 cm Plattenabstand ergab die Messung 0,025, bezw. 0,02 Ohm, die Rechnung aus den Bleiplatten und der Säure 0,0015 Ohm. Der weitaus grösste Theil des inneren Widerstandes steckt

demnach in den die Oberfläche der Electroden bedeckenden Bleiverbindungen.

4. Messapparate. Zur Messung der Spannungen verwendet man am einfachsten ein Siemens'sches Torsionsgalvanometer mit vorgeschaltetem, passendem Widerstande. Die Messung der Stromstärke geschieht mit einem passenden Strommesser — Hartmann'sches Federgalvanometer oder dergleichen —. Ein Strommesser soll stets in die Accumulatorenleitung eingeschaltet sein, damit die Stromstärke weder bei der Ladung, noch bei der Entladung wesentlich über den normalen Werth steigt. Kurzschluss der Accumulatoren ist möglichst zu vermeiden. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Säure dienen dünne Aräometer von passender Empfindlichkeit. Das specifische Gewicht der Säure muss von Zeit zu Zeit controlirt und eventuell wieder berichtigt werden.

5. Erscheinungen bei unregelmässiger Ladung und Entladung. Mit je kleinerer Stromstärke man Accumulatoren ladet und entladet, um so mehr Stunden-Ampère nehmen sie auf, beziehungsweise geben sie auch ab, d. h. um so grösser wird ihre Capacität. Um so günstiger wird auch der gesammte Wirkungsgrad, da mit abnehmender Stromstärke auch die Differenz der mittleren Ladungsspannung und der mittleren Entladungsspannung abnimmt. Bei unregelmässigem Betriebe, wie er im Laboratorium sehr häufig sein dürfte, ist jedoch der Werth jeder Entladung nicht von der vorhergehenden Ladung allein, sondern auch von den früheren Ladungen und Entladungen abhängig. Schiebt man z. B. im normalen Betriebe eine sehr lange fortgesetzte Ladung mit kleiner Stromstärke ein, so wird nicht nur der Werth der erstfolgenden, sondern in geringerem Maasse auch der der zweiten und eventuell der dritten normalen Entladung erhöht, wenn die zwischenliegenden Ladungswerthe auf der normalen Höhe gehalten werden.

Umgekehrt erniedrigt eine eingeschobene vollständige Entladung mit schwachem Strom die nächstfolgenden normalen Entladungswerthe, oder wenn diese Erniedrigung verhindert werden soll, erfordert sie grössere Ladungswerthe. Offenbar handelt es sich hier um eine Rückstandsbildung oder Nach-

wirkung, welche jedoch wenig aufgeklärt ist. Die Wirkungsgrade unmittelbar aufeinander folgender Ladungen und Entladungen können durch solche Unregelmässigkeiten auf 60 bis 70 Proc. herabgedrückt, auch scheinbar auf über 100 Proc. gesteigert werden. Eine vollständige Entladung mit schwachem Strom soll man im allgemeinen vermeiden.

Längere Ruhe der entladenen Accumulatoren hat starke Bleisulfatbildung an beiden Electroden zur Folge, welche gelegentlich den Widerstand der Elemente dermassen erhöht, dass nur bei zu Anfang sehr erhöhter Ladungsspannung ein erheblicher Ladungsstrom zu Stande kommt. Man setze dann die Ladung länger als sonst fort, vermeide es aber überhaupt möglichst, Accumulatoren ungeladen Tage lang stehen zu lassen, da sie überhaupt darunter leiden.

Werden Accumulatoren längere Zeit nicht benutzt, so lade man sie von Zeit zu Zeit wieder bis zur Gasbildung auf, da die Ladung mit der Zeit abnimmt. Es ist den Elementen nur nützlich, wenn während einer längeren Ruhezeit gelegentlich eine normale Entladung und sofort nachher eine normale Ladung vorgenommen wird.

Vermuthet man, dass irgend ein Element einer Batterie nicht gehörig functionirt, etwa einen nicht erkennbaren Kurzschluss hat oder dergleichen, so untersuche man die Elemente erst gruppenweise und in der fehlerhaften Gruppe einzeln auf ihre Spannung. Eine bequeme Einzeluntersuchung aller Elemente kann man auch so vornehmen, dass man an die Pole eines kleinen Glühlämpchens, wie solche für Busennadeln und dergleichen fabricirt werden, Drahtschnüre mit harten Spitzen an den freien Enden ansetzt und diese in die Electroden jedes Accumulators einsticht. Wählt man ein Lämpchen, welches bei 2 Volt hellroth glüht, so kann man Unterschiede der Spannungen von 0,1 Volt mit einiger Uebung noch erkennen.

6. Verfahren bei der Aufstellung neuer Accumulatoren und beim Nachfüllen der Säure. Zur Versendung gelangen die Accumulatoren seitens der Fabriken fast nie in betriebsfähigsm Zustande, sondern meist Platten und Gläser einzeln verpackt. Nach dem Empfang sind die Platten trocken mit einem weichen Pinsel zu reinigen. Sind die Plat-

ten von der Zuführungsleiste getrennt zum Versandt gelangt, so werden sie zunächst mit Blei in der Gebläseflamme wieder mit derselben verlöthet und die Accumulatoren in den Gefässen[1]) zur Ladung fertig zusammengestellt. Dann wird das kalte Säuregemisch, am besten und einfachsten aus käuflicher sogenannter „reiner Schwefelsäure" und Regenwasser dargestellt, langsam eingegossen, möglichst so, dass sie die Platten erst beim Ansteigen im Gefäss bespült, möglichst bald die Ladung begonnen und ohne Unterbrechung mit normaler Stromstärke zu Ende geführt. Erhält man bei den ersten Ladungen und Entladungen nicht die zu erwartende Anzahl Stunden Ampère, so kann man versuchen, die Accumulatoren stark zu überladen, um die vor der Versendung der Platten vorhanden gewesene Capacität wieder zu erreichen. Ich habe den Fall gehabt, dass Accumulatoren, für welche bei 5 bis 6 Ampère Normalstrom 45 Ampère-Stunden Entladung zugesagt waren, und welche anfangs nur etwa 30 Ampère-Stunden gaben, durch zwölfstündiges Ueberladen dauernd auf 47 Ampère-Stunden Entladung gebracht wurden.

Mit der Zeit nimmt die Menge der Säure in den Elementen durch Verdampfen und Verspritzen (es ist rathsam, die Accumulatoren mit Glasplatten zu bedecken) ab, und es ändert sich auch der Procentgehalt häufig etwas. Einige mal kann man Wasser nachfüllen, da es nicht auf genaue Innehaltung des Procentgehaltes ankommt. Von Zeit zu Zeit jedoch muss der Procentgehalt der Säure berichtigt werden, was am besten folgendermassen geschieht.

Man theilt eine grössere Batterie in Gruppen von 5 bis 10 Elementen ein, bestimmt mit dem Aräometer das mittlere

---

1) Die Gefäse sollen aus Glas oder die Accumulatoren so construirt sein, dass man die freiliegenden Theile aller Electroden leicht übersehen kann. Trennung der beiden Electroden durch stark gespannte Gummistränge ist nicht gut, da die Stränge mit der Zeit reissen. Die Zuführungsleiste soll aus Blei, nicht aus Kupfer sein, da letzteres durch die bei der Gasbildung mitgerissene Säure stark leidet. Die positiven Platten sollen stark im Blei sein, weil sie sich sonst leicht im Gebrauch werfen und Veranlassung zu Kurzschlüssen geben können. Es empfiehlt sich sehr, eine Accumulatorenbatterie so aufzustellen, dass man bequem zwischen den Platten hindurch sehen kann.

specifische Gewicht der Füllung einer Gruppe in den Elementen selbst oder an entnommenen Proben und ermittelt ungefähr auch das fehlende Quantum Füllung. Dieses fehlende Quantum Säure setzt man zuvor mit solchem Procentgehalt an, dass durch Mischung mit der noch vorhandenen Füllung der betreffenden Accumulatorengruppe der gewünschte Procentgehalt entsteht. Dann saugt man mit dem Giftheber die Füllung in ein grosses Gefäss ab, während die Accumulatoren eben entladen sind, giesst das fehlende Quantum hinzu, mischt, füllt sofort wieder ein und beginnt die Ladung.

Die geladenen Accumulatoren zu entleeren, ist nicht rathsam, denn die negativen Electroden erhitzen sich in diesem Zustande an der Luft bedeutend, weil das fein vertheilte metallische Blei an deren Oberfläche durch den Sauerstoff der Luft sehr energisch oxydirt wird. Hebt man eine negative Platte aus einem geladenen Accumulator heraus und stellt sie etwa in Leuchtgas, so fällt diese Erhitzung fort.

7. Die zum Laden am besten geeigneten Dynamomaschinen sind die Nebenschlussmaschinen[1]), bei welchen die Bewickelung der Electromagnete (von grossem Widerstand für kleine Stromstärke) im Nebenschluss zu dem Anker liegt. Die Nebenschlussmaschine hat bei offenem äusseren Stromkreise bekanntlich die höchste Spannung. Man lässt zum Zweck der Accumulatorenladung die Maschine offen anlaufen und schaltet sie, eventuell unter Einfügung eines den Ladungsstrom regulirenden Rheostaten für starke Ströme, ohne weiteres auf die zu ladende Batterie. Schwankungen in der Tourenzahl der Maschine, welche ihre Spannung etwa unter die der zu ladenden Elemente sinken lassen könnten, führen hier nicht zur Umkehr des Magnetismus der Maschine, denn die Accumulatoren würden, falls ihre Spannung zeitweise überwiegen sollte, die Stromrichtung in der Magnetbewickelung der Maschine nicht umkehren. Ein solcher Rückstrom aus den Accumulatoren in die Maschine ist jedoch thunlichst zu vermeiden, da er dem Anker schaden kann.

---

1) Magnetelectrische Maschinen sind natürlich zum Laden in derselben Weise wie galvanische Elemente verwendbar.

Nebenschlussdynamomaschinen stehen nun in den chemischen und physikalischen Laboratorien selten zur Verfügung. Es sind hier meistens Dynamomaschinen mit einfacher directer Schaltung der Electromagnete, oder — und das entspricht den Laboratoriumszwecken weit besser — Maschinen für constante Klemmenspannung — Compoundmaschinen oder Gleichspannungsmaschinen — in Gebrauch. Bei der ersteren Maschine umfliesst nur der Hauptstrom die Schenkel der Maschine, bei der letzteren liegen die Schenkelwindungen theilweise im Hauptstrom, theilweise im Nebenschluss zum Anker. Die ersteren Maschinen darf man nie ohne weiteres, nachdem sie offen angelaufen sind, auf die zu ladenden Accumulatoren schalten, denn der sofort entstehende Accumulatorenstrom würde die bisher stromlosen Schenkel der Maschine ummagnetisiren, Maschine und Batterie würden hintereinander statt gegeneinander geschaltet sein, und in den meisten Fällen würde infolge der grossen Stromstärke die Bewickelung der Maschine leiden. Auch bei Gleichspannungsmaschinen mit wenig Eisen und viel Schenkelwindungen im Hauptstrom pflegt eine Umkehr der Pole im gleichen Falle einzutreten, während Gleichspannungsmaschinen mit viel Eisen und wenig Schenkelwindungen im Hauptstrom sich für unseren Fall wesentlich wie Nebenschlussmaschinen verhalten.

Im Laboratorium, wo es sich mehr um unregelmässigen Betrieb und daher darum handelt, in allen Fällen einfach, bequem und ohne viel Wartung des Betriebes zum Ziel zu kommen, wo aber die Rücksicht auf äusserste Sparsamkeit in der Ladungsarbeit erst die zweite Rolle spielt, wird man gut thun, vor dem Laden der Accumulatoren die Dynamomaschine erst auf einen Rheostat anlaufen zu lassen und sie, nachdem die Stromrichtung controlirt ist, auf die Batterie umzulegen (siehe auch unter 8). Auch beim Laden selbst wird man aus folgendem Grunde einen Widerstand zwischen Maschine und Batterie einschalten.

Wir nehmen an, es sollte eine Batterie von 50 Accumulatoren mit je 0,005 Ohm innerem Widerstand mit 20 Ampère geladen werden. Ist kein Widerstand zwischen Maschine und Batterie eingeschaltet, so muss, damit 20 Ampère in dem

Widerstande der Batterie von 0,25 Ohm entstehen, die Spannung der Maschine stets um 5 Volt die der Batterie übertreffen. Da nach Nr. 2 die Spannung der Batterie während der Ladung aber von etwa 105 auf 115 Volt allmählich steigt, so muss die Spannung der Maschine ebenso von 110 auf 120 Volt wachsen und das lässt sich nur durch allmähliche Aenderung der Tourenzahl der Maschine, oder bei Maschinen mit Nebenschlussmagneten durch Aenderung des Widerstandes und damit der Stromstärke im Nebenschluss erreichen.

Würde man aber einen Ballastwiderstand von z. B. nur 0,5 Ohm in die Leitung einschalten, so gingen allerdings 200 Volt Ampère, also nahe 10 Proc. der Ladungsarbeit nutzlos verloren; aber wenn man während der ganzen Ladung die Maschine mit z. B. 125 Volt Spannung constant arbeiten liesse, so hätte man zu Anfang der Ladung gegen 27 Ampère, zum Schluss noch etwa 13,5 Ampère Ladungsstrom.

Besser aber benutzt man nun 120 Volt Maschinenspannung, beginnt mit 0,5 Ohm Ballastwiderstand und geht von 0,1 zu 0,1 Ohm allmählich mit dem Widerstand zurück, den Ladungsstrom stets auf nahe 20 Ampère haltend, bis zum Schluss der Ladung aller Ballastwiderstand ausgeschaltet ist. Die Einschaltung von Ballastwiderstand hat ausserdem, wie leicht zu übersehen ist, den Vortheil, den Einfluss kleiner Schwankungen in der Maschinenspannung auf die Stärke des Ladungsstromes bedeutend zu vermindern. 1 Volt Schwankung an der Maschine würde in unserem Falle ohne Ballastwiderstand den Ladungsstrom von 20 Ampère um vier Ampère, mit 0,5 Ohm Ballastwiderstand dagegen nur um 1,3 Ampère ändern.

8. Anordnung von Accumulatoren für den bequemen Gebrauch in Laboratorien. Ich habe seit etwa $2^1/_2$ Jahren eine Anordnung einer Accumulatorenbatterie im Laboratorium in Gebrauch, die ich ihrer Bequemlichkeit halber sehr empfehlen kann, und die ich daher kurz beschreiben will. Die Batterie, welche in der Institutswerkstätte gebaut wurde, besteht aus 60 Accumulatoren mit je 16 qdm Oberfläche jeder Electrode. Die positive Electrode wird aus vier, die negative aus fünf Platten gebildet, und die Platten selbst sind starke Bleigitter, welche sowohl für die positive als für die negative Elec-

trode mit einem Brei aus Schwefelsäure und Bleiglätte durch festes Einstreichen gefüllt wurden.

Die Batterie ist, eingetheilt in 12 Gruppen von je 5 Elementen, auf einem grossen Regal an der Wand aufgestellt, und die 2 Pole jeder Gruppe sind zu Quecksilbernäpfen geführt. Fig. 12 zeigt die Schaltung der Batterie auf dem Schaltbrett II. Die Kreise sind die Quecksilbernäpfe, und die beigesetzten Zahlen die Ordnungsnummern der Elemente, deren einer Pol mit den betreffenden Näpfen verbunden ist. Die mit durch 5 theilbaren Zahlen bezeichneten Quecksilbernäpfe sind mit den negativen Polen, die übrigen mit Zahlen bezeichneten Näpfe mit den positiven Polen der Elementgruppen verbunden. *m*, *n*, *p*, *q* sind Hülfsnäpfe. Die benachbarten Näpfe können durch eine Anzahl gleich langer, starker Bügel aus Kupferdraht verbunden werden. Damit nicht durch Verbindung der Näpfe 1 mit 5, 6 mit 10 u. s. w. Kurzschlüsse entstehen können, sind zwischen diesen Näpfen Holzklötze auf dem Schaltbrett befestigt.

Um alle Gruppe hintereinander, also die Batterie auf 120 Volt zu schalten, verbindet man 5—6, 10—11, 15—16, 20—21, 25—26; ferner 31—40, 36—45, 41—50, 46—55, 51—60, und schliesslich 1—35. Die Näpfe *m* und *q* oder weiter die Klemmen *h* und *k* oder, wenn diese paarweise geschlossen werden, die Doppelklemmen *r* und *t* des Schaltbrettes I sind dann die Pole der Batterie.

Hebt man den Bügel 1—35 aus und verbindet statt dessen *m*—35 und *q*—1, so sind die beiden Hälften der Batterie parallel auf 60 Volt geschaltet. *m* und *q* bleiben Pole der Batterie.

Ich gebe noch einige andere Beispiele von Schaltungen:

40 Volt, Verbindungen: 1—6—11, 5—10—15, 15—16, 16—21—26, 20—25—30, *m*—35, 35—40—45, 31—36—41, 41—50, 50—55—60, 46—51—56. Pole sind 1 und *q*.

20 Volt, Verbindungen: 1—6—11—16—21—25—*n*, *m*—5—10—15—20—25—30, 35—40—45—50—55—60—*p*, *q*—31—36—41—46—51—56, 1—35. Pole sind *m* und *q*.

10 Volt, 1—35 unter „20 Volt“ is auszuheben und dafür *m*—35, 1—*q* einzulegen. Pole bleiben *m* und *q*.

100 Volt, Verbindungen: 1—6, 6—11, 15—16, 20—21, 25—26, *m*—35, 31—40, 36—45, 41—50, 46—55, 51—60. Pole sind 1 und *q*.

In leicht ersichtlicher Weise kann man auch die beiden Hälften oder auch beliebige Theile der Batterie getrennt benutzen. Die Klemmenpaare *h* und *k* sollen erforderlichenfalls Strommesser aufnehmen. Die Doppelklemmen *BCD* des Schaltbrettes I führen zu verschiedenen starken Verbrauchsleitungen und können mit den Doppelklemmen *rstu* durch biegsame Kabel verbunden werden.

Beim Laden der Batterie, welches bei Schaltung der Elemente auf 120, 60, 40, 30, 20 oder 10 Volt geschehen kann, tritt das Schaltbrett III in Thätigkeit. *O* ist ein gewöhnlicher viernäpfiger Stromwender, *F* ein Strommesser, *H* ein Compas zur Erkennung der Stromrichtung. Eine Wippe *E* ermöglicht, entweder die zwei Näpfe R_1 oder die zwei Näpfe A_1 miteinander zu verbinden, und zwar so, dass beim Umschlagen der Wippe die Verbindung bei A_1 eintritt, ehe die bei R_1 aufgehoben wird, und umgekehrt. Die Kreuze + sind Contactknöpfe zweier Theile eines Rheostaten aus Nickelinband[1]), auf welchen die Kurbeln *abcd*, durch welche der Strom zufliesst, nach Bedarf eingestellt werden können. Die linke Hälfte des Rheostaten enthält die Widerstände bis 5 Ohm, theilbar von Ohm zu Ohm, die rechte Hälfte 1 Ohm, theilbar von 0,2 zu 0,2 Ohm.

Das Verfahren bei Ingangsetzen der Ladung ist folgendes: Die Wippe *E* liegt auf R_1, die Accumulatoren sind daher ausgeschaltet. Der Strom von der ladenden Dynamomaschine kommt durch die Zuleitung *L* zum Stromwender *O*, durch den Strommesser *F*, durch *e* und z. B. 3 Ohm nach $a R_2$, R_1, R_3 durch 0,8 Ohm nach *g* über *H* zum Stromwender *O* und zur Zuleitung *L* zurück.

Stromrichtung und Stromstärke sei den Anforderungen für die Ladung entsprechend, und die für die eigentliche Ladung dienenden Kurbeln *b* und *c* auf einen Widerstand gestellt, der eine gleiche Stromstärke auch nach Einschaltung

1) Nickelinband von 0,1 mm Dicke hält pro Quadratmillimeter 10 Ampère aus, ohne Schaden zu leiden.

der Elemente erwarten lässt. Dann wird die Wippe E auf A_1 umgeschlagen, und der Ladungsstrom fliesst jetzt: $OFeb$ Accumulatoren $A_1 c g H O$. Durch diese Anordnung wird zum Anlaufen der Maschine und als regulirbarer Ballastwiderstand vor den Accumulatoren während der Ladung derselbe Rheostat benutzt. Man kann endlich diesen Rheostat auch beim Entladen der Elemente in Gebrauch nehmen. Das Schaltbrett I liegt oben in Kopfhöhe vertical, die Schaltbretter II und III darunter horizontal an der Wand, und unter III sind gleich die Nickelinbänder des Rheostaten aufgespannt.

Die ganze Vorrichtung ist sehr bequem und nach kurzem Gebrauch übersichtlich in der Handhabung. Da die Accumulatoren der Batterie bei ca. 40 Ampère-Stunden, d. h. 4800 Volt-Ampère-Stunden Entladung 10 Ampère normale Stromstärke haben, so kann man von der Batterie 120 Volt und 10 Ampère, oder z. B. 60 Volt und 20 Ampère u. s. w., oder endlich 10 Volt und 120 Ampère je vier Stunden lang mit Hülfe weniger Handgriffe haben.

Electrotechn. Inst. der königl. techn. Hochschule zu Hannover, Februar 1888.

XI. *Zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leitender fester Körper nach absolutem, calorimetrischem Maasse; von Hugo Meyer.*

(Aus den Göttinger Nachr. Nr. 3. 1888; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Nach der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung hat die Temperatur v eines Körpers, der, ursprünglich durch seine ganze Masse auf die Temperatur 1 erwärmt, in einen Raum von der constanten Temperatur 0 gebracht wird, an der Oberfläche des Körpers der Gleichung:

$$k\frac{\partial v}{\partial n} = hv$$

zu genügen, wo h die äussere, k die innere Wärmeleitungsfähigkeit und n die nach aussen gerichtete Normale der Begrenzungsfläche bezeichnet. — In dem speciellen Falle, dass der erwärmte Körper in schmelzendes Eis gebracht wird,

nimmt Fourier an, dass in demselben Momente die äusserste Schicht des Körpers auf die Temperatur Null herabsinkt und dann diese Temperatur dauernd beibehält; an die Stelle obiger Gleichung tritt dann die Bedingung:

von $t = t$ an ist an der Oberfläche $v = 0$.

Macht man für den Fall, dass der Körper zur Zeit $t = t$ in Wasser gebracht wird, das ihn allerseits frei umspült, dieselbe Hypothese, dass nämlich die äusserste Schicht des Körpers stets die Temperatur des umgebenden Wassers hat, so eröffnet sich ein bequemer Weg zur experimentellen Bestimmung der inneren Wärmeleitungsfähigkeit k des Körpers nach absolutem Maasse, falls dieselbe klein ist, und der Körper eine geeignete Form hat. Für die Zulässigkeit dieser Hypothese sprechen einige Versuche, welche mit demselben Körper (Glasprisma) bei verschiedener Oberflächenbeschaffenheit ausgeführt wurden. Ob die Oberfläche rauh, polirt oder berusst war, für die Wärmeleitungsfähigkeit ergaben sich Werthe, welche innerhalb der Beobachtungsfehler einander gleich waren.

Diese neue Bestimmungsmethode ergibt sich folgendermassen.

Der Körper habe die Gestalt eines Würfels von der Seitenlänge $2a$; derselbe sei durch seine ganze Masse auf die Temperatur 1 erwärmt und werde zur Zeit $t = 0$ in eine Wassermasse eingehängt, deren Temperatur 0 ist; wir nehmen einstweilen an, dass die Temperatur des Wasserbades während des ganzen Versuches constant bleibe. Dann ist die Temperatur v eines beliebigen Punktes x, y, z des Körpers zu einer beliebigen Zeit $t = t$ eine Function der Coordinaten des Punktes und der Zeit, welche, wenn der Coordinatenanfang im Mittelpunkte des Würfels liegt, den folgenden Bedingungen zu genügen hat:

$$(1) \qquad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{h}{c\delta}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}\right),$$

$$(2) \qquad v = 1, \quad \text{für } t = 0;$$

$$(3) \qquad \left\{ \begin{array}{llll} v = 0, & \text{für } x = \pm a, & y = y, & z = z, \\ & \phantom{\text{für }} x = x, & y = \pm a, & z = z, \\ & \phantom{\text{für }} x = x, & y = y; & z = \pm a. \end{array} \right.$$

c bezeichnet die specifische Wärme und δ die Dichtigkeit des Körpers.

Der Gl. (1) wird genügt durch:

$$v = e^{-\mu t} \cos \alpha x \cos \beta y \cos \gamma z,$$

wenn:
$$\mu = \frac{k}{c\delta}(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2).$$

Die Bedingung (3) wird erfüllt durch:

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{2n+1}{a} \cdot \frac{\pi}{2}.$$

Setzen wir daher: $m = \frac{1}{4} \frac{(2n+1)^2 \pi^2 k}{c \delta a^2}$,

so sind (1) und (3) erfüllt durch jedes v von der Form:

$$v = e^{-3mt} \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} x . \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} y . \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} z.$$

Daher die allgemeine Lösung von (1) und (3):

$$v = \Sigma A_{2n+1} e^{-mt} \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} x \times \Sigma B_{2n+1} e^{-mt} \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} y \times \Sigma C_{2n+1} e^{-mt} \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} z.$$

Die Bedingung (2) liefert $A_{2n+1} = B_{2n+1} = C_{2n+1}$,

$$\Sigma A_{2n+1} \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} x = 1, \quad \text{woraus:} \quad A_{2n+1} = \frac{(-1)^n}{2n+1} \frac{4}{\pi}.$$

Die durch (1), (2) und (3) definirte Function v ist also:

$$(\mathrm{I}) \quad \left\{ \begin{aligned} v = \frac{2^6}{\pi^3} \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k}{4 c \delta a^2} t} \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} x \\ \times \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k}{4 c \delta a^2} t} \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} y \\ \times \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k}{4 c \delta a^2} t} \cos \frac{2n+1}{a} \frac{\pi}{2} z. \end{aligned} \right.$$

Daraus berechnet sich die Mitteltemperatur (v) des Würfels zur Zeit $t = t$ aus:

$$(\mathrm{II}) \quad \left\{ \begin{aligned} \sqrt[3]{(v)} &= \frac{8}{\pi^2} \sum_0^\infty \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k}{4 c \delta a^2} t} \\ &= \frac{8}{\pi^2} \left\{ e^{-\frac{\pi^2 k}{4 c \delta a^2} t} + \frac{1}{9} e^{-\frac{3^2 \pi^2 k}{4 c \delta a^2} t} + \cdots \right\}. \end{aligned} \right.$$

In dieser Reihe wird man sich nur ausnahmsweise auf das erste Glied beschränken können, immer aber wird es genügen, die beiden ersten Glieder zu benutzen, dann kann man schreiben:

$$\text{(III)} \quad \overset{3}{V}(v) = \frac{8}{\pi^2}(1+\varepsilon)\, e^{-\frac{\pi^2 k t}{4 c \delta a^2}}, \qquad \text{wo:} \quad \varepsilon = \frac{1}{9} e^{-\frac{2\pi^2 k t}{c \delta a^2}}.$$

Die Mitteltemperatur (v) des Körpers kann für passende Werthe von t in weiter unten anzugebender Weise experimentell bestimmt werden. Man wird also aus (III) die innere Wärmeleitungsfähigkeit k berechnen können:

$$\text{(IV)} \qquad k = \frac{4 c \delta a^2}{\pi^2 t} \log \text{nat} \frac{8(1+\varepsilon)}{\pi^2 \overset{3}{V}(v)}.$$

Die Grösse ε setzt allerdings die Kenntniss von k bereits voraus, allein sie ist nur eine kleine Correctionsgrösse, zu deren Berechnung ein angenäherter Werth von k ausreichend ist. Diesen angenäherten Werth erhält man mit ausreichender Genauigkeit aus (IV), wenn man darin $\varepsilon = 0$ setzt:

$$\text{(IV}'\text{)} \qquad k' = \frac{4 c \delta a^2}{\pi^2 t} \log \text{nat} \frac{8}{\pi^2 \overset{3}{V}(v)}.$$

Mit Hülfe dieses k' berechnet man ε und erhält dann aus (IV) den genauen Werth von k.

Ganz in derselben Weise ist der Fall zu behandeln, dass der Körper die Gestalt einer Kugel besitzt, man erhält dann:

$$k = \frac{c \delta R^2}{\pi^2 t} \log \text{nat} \frac{6 R (1+\varepsilon)}{\pi^3 (v)}, \qquad \varepsilon = \frac{1}{4} e^{-3 \frac{k}{c\delta} \frac{\pi^2}{R^2} t}.$$

Die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit erfordert hiernach die Messung der Mitteltemperatur des Würfels oder der Kugel in einem gegebenen Zeitmomente. Diese kann in folgender Weise ausgeführt werden. Der Körper sei auf eine höhere bekannte Temperatur erwärmt und werde zur Zeit $t = 0$ in ein Calorimeter gebracht; aus der Temperaturzunahme des Calorimeters während der Zeit $t = 0$ bis $t = t$ kann dann berechnet werden die Wärmemenge, welche der Körper während eben dieser Zeit abgegeben hat, folglich ist auch diejenige Wärmemenge bekannt, welche er im Zeitmoment $t = t$ noch enthält, und damit ist seine Mitteltem-

peratur in diesem Momente gegeben. Den erforderlichen Werth der specifischen Wärme des Körpers liefert derselbe Versuch, wenn man ihn bis zu den letzten Wärmeausgleichungen fortsetzt.

Der Theorie liegt die Annahme zu Grunde, dass das Wasser, in welchem die Abkühlung stattfindet, während des ganzen Versuches dieselbe Temperatur halte, und dass die Differenz der Anfangstemperatur des erhitzten Körpers und des Calorimeters gleich 1 gesetzt werde. Beim Versuche selbst ändert sich aber die Temperatur im Calorimeter, und eben diese Aenderung ermöglicht ja allein die experimentelle Bestimmung der Mitteltemperatur des Körpers zu einer gegebenen Zeit. Man kann sie daher nicht vermeiden, wird sie aber bei genügend empfindlichen Thermometern, eventuell bei Anwendung von Thermoelementen, auf eine Grösse herabdrücken können, welche doch nur klein ist im Vergleiche zur Temperatureinheit, und dann wird man die Theorie auch noch auf diesen Fall anwenden können. Ist v_0 die Anfangstemperatur des erwärmten Körpers, und sind u_0 und u_t die Temperaturen des Calorimeters zu den Zeiten $t = 0$ und $t = t$, alle in Centigraden, so ist die theoretische Temperatureinheit für (v_t) gleich $v_0 - (u_0 + u_t)/2$ zu setzen. Wenn man also, was immer zu empfehlen, bei demselben Versuche verschiedene u_t, etwa von 10 zu 10 Secunden, misst, um daraus ebensoviele Werthe von k zu berechnen, so sind den einzelnen Berechnungen etwas verschiedene Temperatureinheiten zu Grunde zu legen.

Nach dieser Methode habe ich die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Glassorten bestimmt. Die Körper wurden in einem Luftbade, dessen Temperatur mit Hülfe eines Reichert'schen Thermostaten auf beiläufig 50^0 constant erhalten wurde, erwärmt und dann in ein Calorimeter gebracht, dessen Temperaturänderungen an einem in $0{,}1^0$ getheilten Geissler'schen Thermometer verfolgt wurden. Die Thermometerlesungen wurden mit einem Fernrohr aus grösserer Entfernung bis auf $0{,}01^0$ ausgeführt. Wesentliche Bedingung für das Gelingen des Versuches ist ein kräftiges Rühren des Wassers im Calorimeter, damit die von dem Körper abge-

gebene Wärme sich rasch durch die ganze Masse des Wassers verbreitet, sich an der Oberfläche des Körpers keine wärmeren Wasserschichten anlagern können, und das Thermometer des Calorimeters immer die Temperatur der Oberfläche des Versuchsobjectes angibt. Dieses Rühren wurde in befriedigender Weise durch eine kleine, mit zwei Schaufelsystemen versehene, in das Calorimeter eingesetzte Turbine besorgt, welche durch eine durch die Wasserleitung getriebene grössere Turbine mit Hülfe eines Fadenlaufs gedreht wurde. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Turbine das Wasser im Calorimeter von unten nach oben schöpfte, weil sich im entgegengesetzten Falle an der unteren Fläche des Körpers eine Menge kleiner Luftblasen ansetzte, welche leicht stören konnte. Die automatische Rührvorrichtung hat den weiteren Vortheil, dass die Nähe des Beobachters beim Calorimeter vermieden werden kann. Nachdem der Körper einige Zeit, in der Regel 50 Secunden bis 1 Minute, im Calorimeter hing, wurde mit den Thermometerablesungen begonnen und die Temperatur des Calorimeters nun von 10 zu 10 Secunden bestimmt. Von diesen Bestimmungen wurden für die Berechnung von k nur diejenigen aus der Periode benutzt, während welcher die Temperaturänderungen des Calorimeters mit dem Thermometer scharf verfolgt werden konnten; so lieferte jeder Versuch fünf oder sechs einzelne Werthe von k. Ein ausführliches Beobachtungsprotocoll vom 15. Januar 1888 möge dies erläutern.

Würfel aus Spiegelglas . . . . $2a = 2{,}252$ cm, $\delta = 2{,}531$.
Anfangstemperatur des Würfels . . . . 52,60°.
Wasserwerth des gefüllten Calorimeter mit Thermometer 91,88 g.

Temperatur des Calorimeters

$1^m\ 0^s$ 10,35° blieb constant
$2^m\ 0^s$ 10,35° $2^m\ 15^s$ Würfel in das Calorimeter gehängt.

$3^m\ 20^s$	30^s	40^s	50^s		
12,44	12,50	12,54	12,58°		
$4^m\ 0^s$	10^s	20^s	30^s	40^s	50^s
12,61	12,62	12,63	12,64	12,64	12,65°.

constant während der folgenden Zeit 12,65°.

Daraus ergibt sich zunächst $c = 0{,}1825$, $\log Mc = 0{,}72614$.

Zur Berechnung des angenäherten Werthes k' dient danach die Formel:

$$k' = \frac{N \log 9{,}73851}{t} \times \log_{10}\left(\frac{1}{\sqrt[3]{(v)}} \times N \log 9{,}90879\right).$$

Mit diesem Werthe von k' berechnet man ε nach:

$$\log \varepsilon = c \,.\, d \,.\, \{0{,}95424 + N(1{,}16458 + \log k' t)\},$$

und schliesslich den genauen Werth von k:

$$k = \frac{N \log 9{,}73851}{t} \times \log\left(\frac{1+\varepsilon}{\sqrt[3]{(v)}} \times N \log 9{,}90879\right).$$

Die theoretische Einheit der Temperatur ist für die einzelnen Zeitmomente: nach dem Einhängen des Würfels in das Calorimeter:

65^s	75^s	85^s	95^s	105^s
41,20⁰	41,17⁰	41,15⁰	41,13⁰	41,12⁰.

In diesen Einheiten ausgedrückt, beträgt die Mitteltemperatur des Würfels in den betreffenden Zeitmomenten:

(v)	0,1244	0,0986	0,0813	0,0641	0,0513

und für k', ε und k ergeben sich folgende zugehörige Werthe:

k'	0,1067	0,1070	0,1049	0,1063	0,1060
ε	0,0023	0,0012	0,0007	0,0004	0,0002
k	0,1073	0,1071	0,1050	0,1064	0,1060

Mittel $k = 0{,}1064$.

Die nachfolgende Tabelle enthält die für drei verschiedene Glassorten gefundenen Resultate:

	$2a$	δ	c	k
Spiegelglas . .	2,252	2,531	0,186	0,107
Crownglas . .	2,324	2,550	0,161	0,098
Flintglas . .	2,312	3,632	0,117	0,086.

Die Einheiten sind Centimeter, Gramm, Minute.

Um die Zuverlässigkeit der besprochenen Untersuchungsmethode zu prüfen, wurde die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit des Spiegelglases noch nach einer zweiten Methode ausgeführt, welche im Princip mit der von H. Weber[1]) zur Messung der Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten angewandten identisch ist. Aus demselben Glasklotze, aus welchem der oben erwähnte Spiegelglaswürfel herausgeschnitten war, wurde eine Kreisplatte ($R = 1{,}120$, $d = 0{,}300$ cm)

1) H. Weber, Wied. Ann. **10.** p. 103. 1880.

geschliffen. Auf die Endfläche derselben wurden zwei Körnchen von verschiedenem Paraffin (Schmelzpunkt von I 46,0° von II 75,0°) aufgedrückt und die Zeitdifferenz zwischen dem Beginn des Schmelzens jener Körnchen gemessen, wenn die Platte, welche zu Anfang durch ihre ganze Masse Zimmertemperatur hatte, mit der zweiten Endfläche auf eine Unterlage von der Temperatur des siedenden Wassers gebracht wurde.

Für die Theorie dieses Versuches ist es bequem, die Temperaturscala umzukehren und das Problem wie folgt zu formuliren:

(1) $$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{k}{c\delta}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial v}{\partial r}\right),$$

(2) für $x = d$ muss $k\frac{\partial v}{\partial x} - hv = 0$,

(3) für $r = R$ muss $k\frac{\partial v}{\partial r} - hv = 0$,

(4) für $t = 0$ muss $v = -1$, (5) für $x = 0$ muss $v = 0$,

h bezeichnet die äussere Wärmeleitungsfähigkeit, alle anderen Grössen haben die frühere Bedeutung.

Der Gl. (1) und der Bedingung (5) genügt:

$$v = A \sin \alpha x J^0(mr)\, e^{-\mu t}, \text{ wenn:}$$

(6) $$\mu = \frac{k}{c\delta}(\alpha^2 + m^2)$$

und $J^0(mr)$ die Bessel'sche Function erster Ordnung ist. — Die Gl. (2) bestimmt α als Wurzel der transcendenten Gleichung:

(7) $$\frac{\alpha d}{\operatorname{tg} \alpha d} = \frac{h}{k} d.$$

Die Bedingung (3) ist erfüllt, wenn m eine Wurzel ist der Gleichung:

(8) $$mR\frac{J^1(mr)}{J^0(mr)} = -\frac{h}{k}R.$$

Wir denken uns die unendlich vielen Wurzeln der Gleichungen (7) und (8) der Grösse nach geordnet und bezeichnen die aufeinander folgenden durch $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$ resp. $m_1, m_2 \ldots$, dann ist die allgemeine Lösung von (1) und der Bedingungen (2), (3), (5) gegeben durch:

(9) $$v = \sum_1^\infty A_i \sin \alpha_i x \,.\, e^{-\frac{k}{c\delta}\alpha_i^2 t} \times \sum_1^\infty B_j J^0(m_j r)\, e^{-\frac{k}{c\delta}m_j^2 t}.$$

Die Constantensysteme A und B sind so zu bestimmen, dass auch (4) erfüllt ist, das ist der Fall, wenn gleichzeitig:

$$\Sigma A_i \sin \alpha_i x = -1 \quad \text{und} \quad \Sigma B_j J^0(m_j r) = 1,$$

d. h.

$$A_i = -\frac{4 \sin^2 \frac{\alpha_i d}{2}}{\alpha_i d \left(1 - \frac{\sin 2\alpha_i d}{2\alpha_i d}\right)},$$

$$B_j = \frac{2 J^1(m_j R)}{(J^0(m_j R))^2} \cdot \frac{1}{m_j R \left(1 + \frac{h^2}{k^2 m_j^2}\right)}.$$

Es wird unten gezeigt werden, dass wir uns in den Reihen (9) auf das erste Glied beschränken dürfen. Dann wird die Temperatur in einem um v vom Mittelpunkte der Kreisplatte abstehenden Punkte der oberen Endfläche dargestellt durch:

$$(10) \qquad v = A_1 B_1 \sin \alpha_1 x J^0(m_1 r)\, e^{-\frac{k}{c\delta}(\alpha_1^2 + m_1^2)\, t}.$$

Beobachten wir an zwei zum Mittelpunkte der Platte gleich gelegenen Punkten die Temperaturen v_1 und v_2 zu den Zeiten t_1 und t_2, und bilden wir die diesen beiden Werthen entsprechenden Gleichungen (10), so können wir dieselben combiniren zu:

$$(11) \qquad \frac{v_1}{v_2} = e^{-\frac{k}{c\delta}(\alpha_1^2 + m_1^2)(t_2 - t_1)}, \qquad \text{woraus:}$$

$$(12) \qquad k = \frac{c\delta}{(\alpha_1^2 + m_1^2)(t_2 - t_1)} \log \text{nat} \left(\frac{v_1}{v_2}\right).$$

Die Berechnung der Wurzeln α und m aus (7) setzt die Kenntniss der angenäherten Werthe von h und k voraus. k wurde nach der im ersten Theile dieses Aufsatzes besprochenen Methode bestimmt und h in folgender Weise gemessen. Ein aus demselben Glasklotze wie die Kreisplatte herausgeschnittenes Prisma wurde, nachdem es gleichmässig erwärmt war, zur Zeit $t = 0$ aus dem Ofen genommen und bis zur Zeit $t = t$ in Luft von der Temperatur v_0 der Abkühlung überlassen, es besass dann die Mitteltemperatur (v). Bezeichnet v_1 die Anfangstemperatur, so besteht, wenn die

äussere Wärmeleitungsfähigkeit klein ist im Vergleich mit der inneren, die Gleichung:

$$(v) - v_0 = (v_1 - v_0)\, e^{-\frac{k}{c\delta}\frac{O}{V}t},$$

wo O die Oberfläche und V das Volumen des Körpers bezeichnet. — Zur Bestimmung von (v) wurde das Prisma, nachdem es sich von $t=0$ bis $t=t$ in Luft abgekühlt hatte, in ein Calorimeter gebracht und in diesem die Wärmemenge gemessen, welche der Körper zur Zeit $t=t$ noch enthielt, daraus konnte alsdann die Mitteltemperatur (v) in leicht ersichtlicher Weise berechnet werden. Es ergab sich:

$$h = 0{,}024, \qquad \frac{h}{k} = 0{,}2299.$$

Nachdem dieser Werth gefunden ist, können die Wurzeln der Gleichungen (7) und (8) berechnet werden. Man findet:

$$\alpha_1 d = 1{,}5257 = 0{,}9713\,\frac{\pi}{2}, \text{ also } \alpha_1 = 5{,}086,$$

$$\alpha_2 d = 4{,}6979 = 0{,}9969\,\frac{3\pi}{2}, \text{ „ } \alpha_2 = 15{,}660,$$

$$\alpha_3 d = 7{,}8452 = 0{,}9989\,\frac{5\pi}{2}, \text{ „ } \alpha_3 = 26{,}151 \text{ u. s. f.},$$

die folgenden Wurzeln schliessen sich immer enger an $7\pi/2$, $9\pi/2, \ldots$ an. Für die Coëfficienten A erhält man diese Werthe:

$$A_1 = -1{,}430, \quad A_2 = -0{,}432, \quad A_3 = -0{,}253 \text{ u. s. f.},$$

Die Berechnung der m aus (8) geschieht mit Hülfe der Hansen'schen Tafeln:[1])

$$m_1 R = 1{,}847, \text{ also } m_1 = 1{,}649,$$
$$m_2 R = 3{,}471, \text{ „ } m_2 = 3{,}099,$$
$$m_3 R = 5{,}061, \text{ „ } m_3 = 4{,}519 \text{ u. s. f.},$$

und endlich folgen für die B diese Werthe:

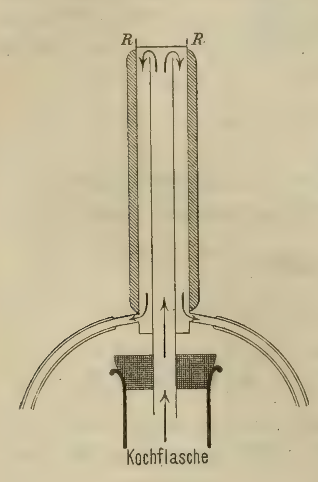
$$B_1 = 0{,}3761, \quad B_2 = -0{,}1415, \quad B_3 = 0{,}0816 \text{ u. s. f.},$$

Bei dem raschen Wachsen der α und dem ebenfalls ziemlich raschen Abnehmen der A wird man sich in der ersten Summe von (9) unbedenklich auf das erste Glied beschränken können. In der zweiten, auf j bezüglichen Reihe könnte dieses misslicher erscheinen; denn die m wachsen nur langsam, und die B nehmen auch nur langsam ab. Führt

1) Hansen, Mitth. der Sternwarte Seeberg. I. Theil. Gotha 1843.

man indessen in (9) die Berechnung der folgenden Glieder durch, so findet man, dass das zweite Glied nur noch ein Tausendstel des ersten ausmacht, daher erscheint die Formel (10) unbedenklich anwendbar.

Bei der Ausführung der Versuche kommt es darauf an, plötzlich die ganze untere Begrenzungsfläche der Platte gleichmässig zu erwärmen. Dieses wurde durch einen Apparat erreicht, welcher den gebräuchlichen Vorrichtungen zur Siedepunktsbestimmung von Thermometern nachgebildet und in der beistehenden Figur in etwa $^1/_3$ natürlicher Grösse im Durchschnitt dargestellt ist. Er unterscheidet sich von den Siedepunktsapparaten nur dadurch, dass er oben durch eine dünne Kupferplatte ganz verschlossen und sonst mit Wolle umhüllt ist. Zur Abhaltung von Strömen erwärmter Luft vom Heizkolben und von der Flamme her wurde oben über den Apparat ein grosser Schirm gestellt, welcher nur die obere Endfläche hindurchliess. Anfangs hatte es einige Schwierigkeiten, die Glasplatte in hinreichend sicheren Contact mit der polirten Kupferplatte zu bringen. Dieselben wurden in einfachster Weise dadurch beseitigt, dass um das obere Ende des Erwärmungsapparates ein niedriger Papierring R gelegt und dann auf die vorher amalgamirte Endfläche etwas Quecksilber aufgetragen wurde. Ist die Quecksilberfläche blank und die Glasplatte staubfrei, so ist der Contact gut. Man beobachtet dann die Spiegelbilder der Paraffinpünktchen in dem Quecksilber und kann so den Moment des eintretenden Schmelzens schärfer bestimmen, als wenn man die Pünktchen von oben betrachtet. Diese Versuche ergaben:



$$k = 0{,}108.$$

Bei der principiellen Verschiedenheit der angewandten Methoden wird die Uebereinstimmung der nach beiden ge-

fundenen Werthe von k gewiss befriedigen. Da die letztere Methode jedenfalls einwurfsfrei ist, so ist damit die Berechtigung der ersteren, calorimetrischen Bestimmungsweise und die Zulässigkeit der ihr zu Grunde liegenden Annahme erwiesen.

XII. *Zur Zerstäubung glühenden Platins; von H. Kayser.*

Es ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten die Aufmerksamkeit von neuem auf die Erscheinung gelenkt worden, dass glühendes Platin kleinste Theilchen abschleudert und so Staub entwickelt, einerlei, ob das Glühen durch den electrischen Strom oder durch die Flamme erzeugt wird. Ich möchte einen Fall dieser Erscheinung mittheilen, der für das Luftthermometer eine wichtige Bedingung ergeben hat.

Im Jahre 1885 war ich damit beschäftigt, den Spannungscoëfficienten der Luft mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, namentlich als Function des Druckes; durch äussere Umstände bin ich bisher noch an der Vollendung dieser Untersuchung verhindert worden. Ganz besondere Sorgfalt wurde dabei auf Trockenheit der Luft verwandt. Sie trat dazu durch Kalilauge und Schwefelsäure in einen grossen Glasbehälter, dessen Boden mit Phosphorsäureanhydrid bedeckt war; erst nachdem sie hier einen oder mehrere Tage verweilt, wurde aus diesem Vorrath das Luftthermometer gefüllt. Trotzdem war die Uebereinstimmung zwischen den mit verschiedenen Füllungen erhaltenen Coëfficienten nicht genügend, dieselben schwankten bei etwa Atmosphärendruck zwischen 3667 und 3676.

Ich vermuthete nun, dass die städtische Luft variable Mengen von Kohlenwasserstoffen enthielte, die daran schuld sein könnten; um sie zu beseitigen, liess ich die Luft zuerst durch eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase mit Platindrähten gehen, welche durch eine darunter gesetzte Flamme im Glühen erhalten wurde. Die Luft ging dann durch Kalilauge und Schwefelsäure in das Reservoir. Als hier nach

24 Stunden Luft entnommen wurde, fand sich als Spannungscoëfficient: 3731; aus derselben Reservoirfüllung sechs Tage später entnommene Luft ergab: 3669. Ich habe dann mehrere solche Beobachtungsreihen gemacht, von denen ich noch eine anführe: das Reservoir wurde unter Benutzung der Platindrähte gefüllt; nach zwölf Stunden entnommene Luft ergab: 3747, nach drei Tagen entnommene: 3673, nach sechs Tagen: 3670.

Es zeigt sich also, dass über glühendes Platin gegangene Luft scheinbar einen sehr grossen Spannungscoëfficienten erhält, durch längeres Stehen diese Eigenschaft aber wieder verliert. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass von dem Platin Theilchen abgeschleudert werden, die so klein sind, dass sie sich längere Zeit schwebend erhalten. Sie überziehen sich durch Adsorption mit verdichteten Gasschichten, welche bei der Erhitzung im Luftthermometer zum Theil losgelassen werden. Dadurch steigt scheinbar der Werth des Spannungscoëfficienten so hoch. Steht das Gas aber längere Zeit ruhig, so setzen sich diese Staubtheilchen zu Boden, die Luft wird wieder rein.

Ist diese Erklärung richtig, so müsste es möglich sein, durch Filtration der Luft den normalen Spannungscoëfficienten sofort zu erhalten. Ich liess daher das Gas nach dem Ueberstreichen über Platin, dem Durchgehen durch Kalilauge und Schwefelsäure noch einen Pfropf von entfetteter Wolle von 15 cm Länge passiren, der so dicht gepresst war, dass ein Ueberdruck von 20 cm Hg nöthig war, um die Luft durchzutreiben. Es fand sich jetzt nach zwölf Stunden der Werth: 3670, wodurch die Erklärung bestätigt wurde.

An den grossen Differenzen der ersten Vorsuche waren also nicht Kohlenwasserstoffe, sondern verschiedener Staubgehalt schuld, und es ergibt sich somit für die Benutzung der Luftthermometer, dass das Gas von Staub zu befreien, zu filtriren ist. Ich bin so in der That zu viel constanteren Werthen des Spannungscoëfficienten gelangt.

Hannover, März 1888.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1888. ANNALEN № 8a.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXIV.

I. *Ueber electrodynamische Wellen im Luftraume und deren Reflexion; von H. Hertz.*

Vor kurzem habe ich versucht, durch das Experiment zu beweisen[1]), dass die Inductionswirkung sich mit endlicher Geschwindigkeit durch den Luftraum ausbreitet. Die Schlüsse, auf welche jener Beweis gegründet wurde, scheinen mir nun auch vollkommen bündig, allein dieselben sind in verwickelter Weise aus verwickelten Thatsachen hergeleitet und sind daher vielleicht nicht eben einleuchtend für denjenigen, welcher nicht der ganzen Anschauungsweise von vornherein ein günstiges Vorurtheil entgegenträgt. In dieser Hinsicht wird jener Beweis passend ergänzt durch die Betrachtung der in Folgendem mitzutheilenden Erscheinungen, welche die wellenförmige Ausbreitung der Induction durch den Luftraum fast greifbar vor die Augen führen. Auch gestatten diese neuen Erscheinungen eine unmittelbare Messung der Wellenlänge in der Luft. Dass sich für denselben Apparat die so direct gemessene Länge von der früher indirect bestimmten nur wenig unterscheidet, wird als Zeichen dienen können, dass auch schon der frühere Beweis im wesentlichen richtig geführt war.

Vielfach hatte ich in den Versuchen, in welchen ich die Wirkung einer geradlinigen Schwingung auf einen secundären Leiter prüfte, Erscheinungen beobachtet, welche eine Reflexion der Inductionswirkung von den Wänden des Gebäudes anzudeuten schienen. So traten häufig auch in solchen Lagen des secundären Kreises schwache Funken auf, in welchen dies schon aus geometrischen Gründen der Symmetrie durch eine unmittelbare Wirkung durchaus nicht geschehen konnte, und zwar vorzugsweise in der Nähe fester

1) H. Hertz, Sitzungsber. d. Berl. Acad., 9. Febr. 1888, auch abgedruckt im vorigen Heft dieser Annalen.

Wände. Besonders aber trat mir mit Beständigkeit folgende Erscheinung entgegen: Prüfte ich die Funken im secundären Leiter in sehr grossen Entfernungen vom primären Leiter, woselbst die Funken schon äusserst schwach waren, so bemerkte ich, dass in den meisten Lagen des secundären Kreises die Funken wieder sehr deutlich zunahmen, wenn ich mich einer festen Wand näherte, um dann in unmittelbarer Nähe derselben fast plötzlich zu verschwinden. Die einfachste Erklärung schien mir diese, anzunehmen, dass die sich wellenförmig ausbreitende Inductionswirkung von den Wänden reflectirt würde, und dass die zurückgeworfenen Wellen die ankommenden in gewissen Entfernungen verstärkten, in anderen schwächten, indem durch die Interferenz beider stehende Wellen im Luftraum sich ausbildeten. Indem ich die Bedingungen für eine Reflexion mehr und mehr günstig gestaltete, trat die Erscheinung mehr und mehr hervor, und die gegebene Deutung wurde immer wahrscheinlicher. Ich halte mich indess bei den unvollkommenen Versuchen nicht auf, sondern gehe unmittelbar zur Beschreibung der Hauptversuche über.

Der Hörsaal der Physik, in welchem diese Versuche angestellt wurden, ist nahe an 15 m lang, 14 m breit, 6 m hoch. Parallel mit den beiden Längswänden ziehen sich indessen zwei Reihen eiserner Säulen hin, deren Gesammtheit sich für die electrodynamische Wirkung wohl schon mehr wie eine feste Wand verhält, sodass die ausserhalb derselben gelegenen Theile des Raumes nicht mitgerechnet werden können. Es blieb daher für die Versuche der Mittelraum von 15 m Länge, 8,5 m Breite, 6 m Höhe. Aus diesem Raum liess ich die hängenden Theile der Gasleitungen und die metallenen Kronleuchter entfernen, sodass er nichts enthielt als die hölzernen Tische und Bänke, welche nicht wohl entfernt werden konnten, von denen aber eine schädliche Wirkung weder zu erwarten war, noch sich geltend machte. Die eine der Stirnwände des Raumes, an welcher die Reflexion stattfinden sollte, war eine von zwei Thüröffnungen durchbrochene massive Sandsteinwand; zahlreiche Gasleitungen zogen sich an derselben hin. Um der Wand noch mehr den Charakter

einer leitenden Fläche zu ertheilen, wurde an derselben ein Zinkblech von 4 m Höhe und 2 m Breite befestigt; dasselbe wurde durch Drähte mit den Gasleitungen und einer nahen Wasserleitung in Verbindung gesetzt, insbesondere wurde Sorge getragen, dass von dem oberen und unteren Ende des Blechs die sich daselbst etwa ansammelnde Electricität möglichst frei abfliessen konnte.

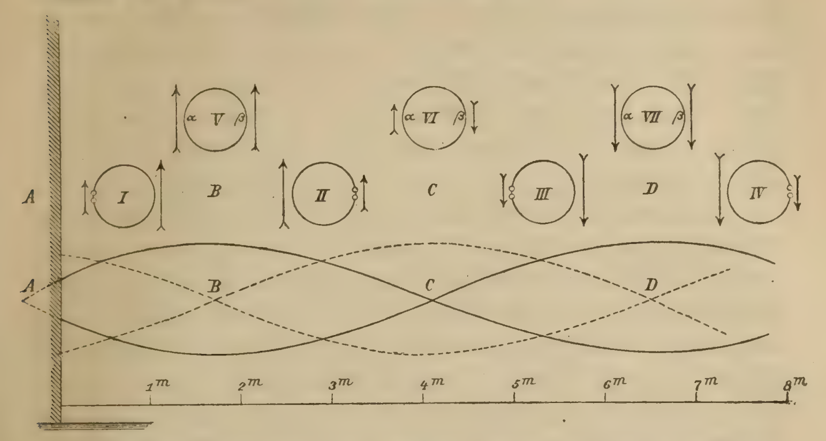
Gegenüber der Mitte dieser Wand in 13 m Abstand von derselben, also in 2 m Abstand von der Gegenwand wurde der primäre Leiter aufgestellt. Es war derselbe Leiter, welcher bei den früheren Versuchen über die Ausbreitungsgeschwindigkeit gedient hatte. Die Richtung des leitenden Drahtes wurde jetzt vertical gestellt, es schwanken dann auch die in Betracht kommenden Kräfte in verticaler Richtung auf und ab. Der Mittelpunkt des primären Leiters lag 2,5 m über dem ebenen Fussboden; in gleicher Entfernung über demselben wurden auch die Beobachtungen angestellt, indem in entsprechender Höhe aus Tischen und Brettern ein Gang für den Beobachter hergestellt war. Eine von dem Mittelpunkt des primären Leiters auf die spiegelnde Fläche gefällte Senkrechte nennen wir das Einfallsloth. Unsere Versuche beschränken sich auf die Nähe desselben; Versuche bei einem grösseren Einfallswinkel würden sich compliciren durch die Rücksicht, welche auf die verschiedene Polarisation der Wellen zu nehmen wäre. Eine Verticalebene, welche dem Einfallsloth parallel liegt, ist in unseren Versuchen als eine Schwingungsebene, eine zum Einfallsloth senkrechte Ebene als eine Wellenebene zu bezeichnen.

Der secundäre Leiter war der ebenfalls schon früher benutzte Kreis von 35 cm Radius. Er war in sich selbst drehbar auf einer Axe befestigt, welche durch seinen Mittelpunkt ging und senkrecht auf seiner Ebene stand. Diese Axe lag in den Versuchen horizontal; sie war in einem Holzgestell so befestigt, dass sie mitsammt dem Kreise um eine verticale Axe gedreht werden konnte. Es genügt freilich für die meisten Versuche, dass der Beobachter den in seinem isolirenden Holzgestell befestigten Kreis in der Hand halte und ihn so auf das bequemste in die verschiedenen Lagen bringe.

Allein da der Körper des Beobachters immer ein wenig Einfluss hat, müssen die so erhaltenen Beobachtungen durch Beobachtungen aus grösserem Abstand controlirt werden. Die Funken sind auch kräftig genug, um im Dunkeln aus einer Entfernung von mehreren Metern gesehen zu werden, im hellen Zimmer ist freilich von den zu beschreibenden Erscheinungen auch aus der Nähe so gut wie nichts wahrzunehmen.

Die Erscheinung, welche uns nach solchen Zurüstungen am auffälligsten entgegentritt, ist die folgende: Wir bringen den Mittelpunkt unseres secundären Kreises in das Einfallsloth, die Ebene desselben in die Schwingungsebene und kehren nun die Funkenstrecke einmal der reflectirenden Wand zu, das andere mal von derselben ab. Im allgemeinen fallen in beiden Lagen die Funken sehr verschieden aus. Stellen wir den Versuch an in etwa 0,8 m Entfernung von der Wand, so sind die Funken weit kräftiger, wenn die Funkenstrecke der Wand zugekehrt ist. Wir können die Länge der Funken so reguliren, dass ein beständiger Funkenstrom übergeht, wenn die Funkenstrecke der Wand zugekehrt ist, und dass durchaus kein Funke übergeht in der entgegengesetzten Lage. Wiederholen wir den Versuch in 3 m Entfernung von der Wand, so finden wir umgekehrt einen beständigen Funkenstrom in der von der Wand abgekehrten, und Funkenlosigkeit in der der Wand zugekehrten Funkenstrecke. Entfernen wir uns weiter bis auf 5,5 m, so hat eine neue Umkehr stattgefunden, der Funken auf der Seite der Wand ist im Vortheil gegenüber dem Funken auf der anderen Seite. Endlich in 8 m Entfernung von der Wand finden wir, dass sich ein abermaliger Wechsel vollzogen hat, der Funke ist stärker auf der von der Wand abgekehrten Seite, doch ist der Unterschied nicht mehr so bedeutend. Auch findet eine weitere Umkehr nicht statt, die überwiegende Stärke der directen Wirkung und die in der Nähe der primären Schwingung stattfindenden complicirten Kräfte verhindern dies. Unsere Figur, in welcher der Maassstab die Entfernungen von der Wand angibt, stellt in I, II, III, IV den secundären Kreis in denjenigen Lagen dar, in welchen die Entwickelung der

Funken die stärkere war. Der alternirende Charakter der Zustände des Raumes tritt deutlich hervor.



In den Entfernungen, welche zwischen den erwähnten liegen, werden die beiden in Betracht kommenden Funken gleich gross, und auch in unmittelbarer Nachbarschaft der Wand nimmt der Unterschied der Funken wieder ab. Wir können also diese Punkte, nämlich die Punkte *A*, *B*, *C*, *D* der Figur in gewissem Sinne als Knotenpunkte bezeichnen. Doch dürfen wir nicht etwa die Strecke von einem dieser Punkte zum nächsten für die halbe Wellenlänge halten. Denn wenn alle electrischen Bewegungen ihre Richtung bei Ueberschreitung eines jener Punkte umkehrten, so müssten sich die Erscheinungen im secundären Kreise ohne Umkehr wiederholen, da sich die Richtung der Schwingung in der Funkenlänge nicht ausspricht. Vielmehr ist aus diesen Versuchen zu schliessen, dass sich bei Ueberschreitung eines jeden jener Punkte ein Theil der Wirkung umkehre, ein anderer Theil aber nicht. Zulässig ist dagegen die Annahme, dass die doppelte Entfernung jener Punkte der halben Wellenlänge entspreche, sodass diese Punkte das Ende je einer Viertelwellenlänge bezeichnen. In der That kommen wir auf Grund dieser Annahme und der schon ausgesprochenen Grundanschauung zu einer vollständigen Erklärung des Phänomens.

Denken wir uns nämlich, eine Welle verticaler, electrischer Kraft laufe gegen die Wand, werde mit wenig vermin-

derter Intensität reflectirt und gebe so Anlass zu stehenden Wellen. Wäre die Wand vollkommen leitend, so müsste sich in ihrer Fläche selber ein Knotenpunkt ausbilden. Denn im Innern und an der Grenze eines vollkommenen Leiters kann die electrische Kraft stets nur verschwindend klein sein. Nun kann unsere Wand nicht als vollkommen leitend gelten. Denn zum Theil ist sie nicht einmal metallisch, und soweit sie metallisch ist, ist sie nicht sehr ausgedehnt. Es wird daher in ihrer Fläche die Kraft noch einen gewissen Werth haben, und zwar im Sinne der ankommenden Welle. Der Knotenpunkt, welcher sich bei Vorhandensein vollkommener Leitung in der Wand selbst ausbilden würde, muss demnach in Wirklichkeit etwas hinter der Grenze der Wand liegen, etwa im Punkte A unserer Zeichnung. Soll demnach die doppelte Entfernung AB, also die Entfernung AC, der halben Wellenlänge entsprechen, so sind die geometrischen Verhältnisse der stehenden Welle von der Art, wie sie in der üblichen Symbolik durch die ausgezogene Wellenlinie der Figur dargestellt ist. Die Kräfte, welche auf die beiden Seiten des Kreises in den Lagen I, II, III, IV wirken, sind dann nach Grösse und Richtung für einen bestimmten Augenblick richtig durch die beigesetzten Pfeile dargestellt. Ist also in der Nähe eines Knotenpunktes die Funkenstrecke dem Knotenpunkte zugekehrt, so wirkt in dem Kreise eine stärkere Kraft unter günstigen Verhältnissen gegen eine unter ungünstigen Verhältnissen wirkende schwächere Kraft. Ist aber die Funkenstrecke vom Knotenpunkt abgewandt, so wirkt jetzt die stärkere Kraft unter ungünstigen Verhältnissen gegen die nunmehr unter günstigen Verhältnissen wirkende schwächere Kraft. Welche Kraft auch in letzterem Falle das Uebergewicht hat, unter allen Umständen müssen die Funken in letzterem Falle schwächer ausfallen, als in ersterem, und so erklärt sich der Wechsel des Vorzeichens unserer Erscheinung nach jeder Viertelwellenlänge.

Unsere Erklärung gibt selbst die Mittel an die Hand, ihre Richtigkeit weiter zu prüfen. Ist sie richtig, so muss der Wechsel des Vorzeichens im Punkte B und D in ganz anderer Weise erfolgen, als im Punkte C. Die Figur stellt

in V, VI, VII den Kreis in diesen Lagen mit den wirkenden Kräften dar, und man ersieht leicht: führen wir in B oder D die Funkenstrecke durch Drehung des Kreises in sich selbst aus der einen in die andere Lage über, so wechselt die Schwingung ihre Richtung relativ zu einer festen Richtung im Kreise, die Funken müssen daher bei dieser Drehung einmal oder eine ungerade Zahl von malen Null werden. Hingegen wechselt bei gleichem Verfahren in C die Schwingung ihre Richtung nicht, und die Funken müssen also keinmal oder eine gerade Anzahl von malen verschwinden. Wenn wir nun den Versuch wirklich ausführen, so bemerken wir in der That: In B nimmt die Intensität der Funken ab, sobald wir die Funkenstrecke aus α entfernen, wird Null im höchsten Punkte und wächst wieder auf ihren Anfangswerth, wenn wir nach β kommen. Aehnlich in D. In C hingegen bleiben bei der Drehung die Funken unverändert bestehen, sie sind eher etwas stärker im höchsten und im tiefsten Punkte, als in den bisher von uns betrachteten. Uebrigens fällt dem Beobachter auch der Umstand auf, dass die Umkehr des Vorzeichens in C bei einer viel kleineren Verschiebung erfolgt, als in B und D, sodass auch in dieser Hinsicht ein Gegensatz der Umkehr in C und derjenigen in B und D hervortritt.

Noch auf eine andere sehr directe Weise können wir das Bild, welches wir von der electrischen Welle entworfen haben, bestätigen. Stellen wir nämlich jetzt die Ebene unseres Kreises anstatt in die Schwingungsebene in die Wellenebene ein, so ist die electrische Kraft in allen Theilen des Kreises gleich stark, und bei gleicher Lage der Funken wird die Intensität derselben einfach dieser electrischen Kraft proportional sein. Die Funken sind nun, wie zu erwarten, in allen Entfernungen Null im höchsten und im tiefsten Punkte des Kreises, im Maximum in den Punkten, welche in einer Horizontalebene mit dem Einfallsloth liegen. In eine der letzteren Lagen bringen wir also die Funkenstrecke und entfernen uns langsam von der Wand. Wir bemerken: Unmittelbar an der leitenden Metallfläche sind keine Funken vorhanden, doch treten schon in sehr kleinem Abstand solche auf; die-

selben wachsen schnell und erreichen in B relativ beträchtliche Stärke, um dann wieder abzunehmen. In C sind sie wieder äusserst schwach, wachsen aber wieder bei weiterem Vorschreiten. Ein nochmaliges Abnehmen findet allerdings nicht statt, sondern wegen der wachsenden Annäherung an die primäre Schwingung wachsen auch die Funken dauernd weiter. Würden wir in dem Intervall AD die Stärke der Funken durch eine Curve veranschaulichen, die wir mit positivem und negativem Vorzeichen auftrügen, so würden wir angenähert unmittelbar die gezeichnete Curve erhalten. Vielleicht wären wir daher auch besser von diesem Versuch ausgegangen. Allein in Wirklichkeit ist er nicht so auffallend, wie der erstbeschriebene, und ausserdem erscheint der periodische Wechsel eines Vorzeichens als ein deutlicherer Beweis einer Wellenbewegung als ein periodisches An- und Abschwellen.

Wir sind nunmehr ganz sicher, in A und C Knotenpunkte, in B und D aber Bäuche der electrischen Welle erkannt zu haben. Im anderen Sinne dürfen wir indess auch B und D als Knotenpunkte bezeichnen. Es sind nämlich diese Punkte die Knoten einer stehenden Welle magnetischer Kraft, welche nach der Theorie die electrische Welle begleitet und um $^1/_4$ Wellenlänge gegen dieselbe verschoben ist. Durch den Versuch können wir diese Aussage in folgender Weise erläutern. Wir stellen unseren Kreis wieder in die Schwingungsebene ein, bringen aber jetzt die Funkenstrecke in den höchsten Punkt. In dieser Lage vermöchte die electrische Kraft, wenn sie homogen im ganzen Bereiche des secundären Kreises wäre, keine Funken hervorzurufen. Sie bringt eine Wirkung nur dadurch hervor, dass sie verschieden gross in den verschiedenen Theilen des Kreises ist, und dass ihr um den Kreis genommenes Integral nicht verschwindet. Dies Integral ist proportional der Zahl der magnetischen Kraftlinien, welche durch den Kreis hin und her schwanken. Insofern dürfen wir sagen, dass die Funken in dieser Lage die magnetische Kraft, welche senkrecht auf der Ebene des Kreises steht, messen. Wir finden nun aber in dieser Lage in der Nähe der Wand lebhafte Funken, welche schnell ab-

nehmen, in B verschwinden, wieder wachsen bis C, dann wieder abnehmen bis zu einem deutlichen Minimum in D, um bei weiterer Annäherung an die primäre Schwingung dauernd zu wachsen. Tragen wir die Stärke dieser Funken als Ordinaten mit positivem und negativem Vorzeichen auf, so erhalten wir nahezu die punktirte Linie unserer Figur, welche uns dann richtig die magnetische Welle darstellt. Die von uns zuerst beschriebene Erscheinung können wir auch erklären als hervorgehend aus dem Zusammenwirken der electrischen und der magnetischen Kraft. Erstere kehrt ihr Zeichen um in den Punkten A und C, letztere in den Punkten B und D; in jedem dieser Punkte kehrt also der eine Theil der Wirkung das Zeichen um, während der andere das Zeichen bewahrt; so kehrt demnach die resultirende Wirkung (wie das Product) ihr Zeichen nach jedem jener Punkte um. Selbstredend unterscheidet sich diese Erklärung nicht dem Sinne, sondern nur der Ausdrucksweise nach von der zuerst gegebenen.

Bisher haben wir nur die Erscheinungen in einigen hervorragenden Lagen des Kreises und der Funkenstrecke betrachtet. Die Zahl der Uebergänge zwischen denselben ist in dreifachem Sinne unendlich. Begnügen wir uns deshalb, die Uebergänge zu beschreiben für den Fall, dass die Ebene des Kreises in der Schwingungsebene liegt. In der Nähe der Wand ist der Funke im Maximum auf der Seite der Wand, im Minimum auf der abgekehrten Seite, und bei Drehung des Kreises in sich geht der Funke von dem einen Werth in den anderen über, ohne andere als mittlere Werthe anzunehmen; Nullpunkte finden sich nicht im Kreise. Entfernen wir uns von der Wand, so wird der Funke auf der abgewandten Seite immer schwächer und wird Null in einer Entfernung, welche sich bis auf einige Centimeter ermitteln lässt, nämlich dann, wenn der Mittelpunkt des Kreises 1,08 m von der Wand absteht. Schreiten wir weiter, so treten wieder Funken in der von der Wand abgekehrten Funkenstrecke auf, dieselben sind zunächst immer noch schwächer, als diejenigen auf der Seite der Wand, aber die Stärke der Funken geht nicht einfach durch mittlere Werthe von dem einen auf

den anderen Werth über, sondern bei Drehung des Kreises in sich wird der Funke Null einmal in der oberen und einmal in der unteren Hälfte des Kreises. Die beiden Nullpunkte entwickeln sich aus dem einen, welcher sich zuerst gebildet hatte, und entfernen sich immer mehr voneinander, bis sie im Punkte *B* in den höchsten und den tiefsten Punkt des Kreises fallen. Durch dieses Zeichen kann der Punkt *B* ziemlich genau bestimmt werden, genauer jedoch durch die weitere Beobachtung der Nullpunkte. Bei weiterem Vorgehen gleiten dieselben jetzt an der der Wand zugekehrten Seite des Kreises hinunter, nähern sich einander und fallen wieder in einer scharf bestimmbaren Entfernung von der Wand in einen Nullpunkt zusammen. Die Entfernung des Mittelpunktes von der Wand beträgt dabei 2,35 m. Genau zwischen diesem nnd dem erstbeobachteten analogen Punkte, also in 1,72 m Abstand von der Wand muss der Punkt *B* liegen, was mit der directen Beobachtung bis auf wenige Centimeter stimmt. Schreiten wir weiter gegen *C* vor, so nähern sich die Funken in allen Punkten des Kreises der Gleichheit, um in *C* dieselbe zu erreichen. Hinter *C* beginnt dann das beschriebene Spiel von neuem. In diesem Bereiche finden sich keine Nullpunkte im Kreise. Trotzdem kann die Lage des Punktes *C* ziemlich genau bestimmt werden, da sich die erstbeschriebenen Erscheinungen in seiner Nähe sehr schnell ändern. In meinen Versuchen lag *C* 4,10 bis 4,15 m, sagen wir 4,12 m von der Wand ab. Der Punkt *D* war nicht mehr genau bestimmbar, da hier die Erscheinungen schon ziemlich verwaschen waren, nur soviel konnte gesagt werden, dass derselbe zwischen 6 und 7,5 m Abstand von der Wand hatte. Wegen der Erklärung der beschriebenen Einzelheiten darf ich wohl auf eine vorausgegangene Arbeit[1]) verweisen. Die dort angedeuteten mathematischen Entwickelungen liessen sich hier sogar beträchtlich weiter führen. Doch erscheinen die Versuche auch ohne Rechnung verständlich genug.

Die Entfernung zwischen *B* und *C* beträgt nach unserer Messung 2,4 m. Nehmen wir diesen Werth als genau an, so

1) H. Hertz, Wied. Ann. **34.** p. 155. 1888.

liegt der Knotenpunkt *A* 0,68 m hinter der Wand, der Punkt *D* 6,52 m vor derselben, was hinlänglich mit der Erfahrung stimmt. Die halbe Wellenlänge beträgt hiernach 4,8 m. Für den gleichen Apparat hatte ich durch eine indirecte Methode die halbe Wellenlänge 4,5 m erhalten. Der Unterschied ist nicht so gross, dass wir nicht in der neuen Messung eine Bestätigung der alten sehen dürften. Setzen wir in unsere früheren Messungen 2,9 statt 2,8 m für die Wellenlänge im Draht; 7,1 statt 7,5 m für die Länge der Coincidenz, welches man mit den Beobachtungen noch verträglich finden wird, so erhalten wir aus den alten Beobachtungen den neuen Werth. Uebrigens dürfte vielleicht ein mittlerer Werth der Wahrheit am nächsten kommen, es erscheint mir nicht sehr wahrscheinlich, dass der Knotenpunkt *A* fast 0,7 m hinter der metallischen Wand liegen sollte. Die Schwingungsdauer unseres Apparates beträgt bei Annahme einer mittleren Wellenlänge und der Lichtgeschwindigkeit für die Geschwindigkeit der Ausbreitung etwa 1,55 Hundertmilliontel Secunde, statt der berechneten 1,4 Hundertmillionteln.

Die Versuche habe ich noch mit einigen Abänderungen ausgeführt. Wenig Neues bot die Abänderung der Entfernung der primären Schwingung von der reflectirenden Wand. Hätte sich diese Entfernung beträchtlich vergrössern lassen, so wäre allerdings die deutliche Entwickelung einer zweiten und dritten Wellenlänge zu erwarten gewesen, allein eine solche Vergrösserung liess der Raum nicht zu. Bei Verkleinerung der Entfernung aber verloren die Erscheinungen nur an Interesse, indem von der Seite der primären Schwingung her die Deutlichkeit immer mehr verloren ging, und eine Umkehr des Zeichens nach der anderen verschwand. Wichtiger ist es, die Versuche mit einer Schwingung von anderer Periode zu beschreiben, um zu zeigen, dass die auffallenden Punkte nicht durch die Gestalt der Wand oder des Saales, sondern nur durch die Dimensionen der primären und der secundären Schwingung bestimmt sind. Ich benutzte deshalb zu einigen Versuchen einen secundären Kreis von 17,5 cm Radius und eine primäre Schwingung von gleicher Schwingungsdauer mit diesem Kreis. Die letztere wurde in 8—9 m

Abstand von der Wand aufgestellt. Mit so kleinen Apparaten ist indessen schwer arbeiten. Nicht allein sind die Funken ganz ausserordentlich klein, sondern die Erscheinungen der Resonanz etc. sind sehr schwach entwickelt. Ich vermuthe, dass so schnelle Schwingungen schon sehr stark gedämpft sind. Daher waren auch nicht mehr so viel Einzelheiten zu erkennen, wie mit dem grossen Kreise, allein die Haupterscheinung, mit deren Beschreibung wir den Anfang gemacht haben, war auch hier deutlich zu bemerken. In der Nähe der Wand, in 2,5 und in 4,5 m Abstand von derselben lag der stärkere Funken auf der Seite der Wand, in den mittleren Entfernungen von 2,5 und 3,5 m lag der stärkere Funke auf der Seite der primären Schwingung. Ein Wechsel des Vorzeichens fand also nach etwa je 1 m statt, die halbe Wellenlänge betrüge danach hier nur 2 m, und die Schwingung wäre mehr als doppelt so schnell als die erstbenutzte.

Zu den bisherigen Versuchen bemerke ich schliessend, dass es grosser Zurüstungen nicht bedarf, wenn man sich mit mehr oder weniger vollkommenen Andeutungen der Erscheinungen begnügen will. Bei einiger Uebung findet man an jeder Wand Andeutungen von Reflexen. Auch an jeder der oben erwähnten eisernen Säulen kann man auf der Seite der primären Schwingung ganz wohl die Wirkung der reflectirten Welle noch erkennen, wie man auf der entgegengesetzten Seite den electrodynamischen Schatten wahrnimmt.

Wir wollen nun unsere Versuche nach einer neuen Seite hin entwickeln. Bisher fand sich der secundäre Leiter zwischen der reflectirenden Wand und der primären Schwingung, also in einem Raume, in welchem die directe und die reflectirte Welle in entgegengesetztem Sinne forteilen und durch Interferenz stehende Wellen bilden. Stellen wir umgekehrt die primäre Schwingung zwischen die Wand und den secundären Leiter, so befindet sich der letztere in einem Raume, in welchem directe und reflectirte Welle in gleicher Richtung forteilen. Dieselben müssen sich daselbst zu einer fortschreitenden Welle zusammensetzen, deren Intensität jedoch von der Phasendifferenz der beiden interferirenden Wellen abhängt. Sollen die Erscheinungen auffallend sein, so müssen

die beiden Wellen von ähnlicher Intensität sein, es darf deshalb die Entfernung der primären Schwingung von der Wand nicht gross gegen die Dimensionen der Wand, und muss klein gegen den Abstand von der secundären Schwingung sein. Um zu prüfen, ob die entsprechenden Erscheinungen in den wirklich darstellbaren Verhältnissen zu beobachten wären, stellte ich die folgenden Versuche an. Der secundäre Kreis wurde jetzt in 14 m Entfernung von der reflectirenden Wand, also in etwa 1 m Entfernung von der Gegenwand aufgestellt. Seine Ebene war parallel der bisherigen Schwingungsebene, seine Funkenstrecke wurde der nahen Wand zugekehrt, sodass die Bedingungen für das Auftreten der Funken in ihm besonders günstig waren. Der primäre Leiter wurde parallel seiner früheren Lage von der Mitte der leitenden Wand aufgestellt, und zwar zunächst in sehr kleinem Abstande — etwa 30 cm — vor derselben. Die Funken im secundären Kreise waren äusserst schwach, die Funkenstrecke wurde so eingestellt, dass durchaus kein Funken mehr überging. Nun wurde der primäre Leiter schrittweise von der Wand entfernt. Bald zeigten sich einzelne Funken im secundären Leiter, welche in einen ununterbrochenen Funkenstrom übergingen, als der primäre Leiter in 1,5—2 m Abstand von der Wand, also in den Punkt B gelangte. Man möchte dies auf die Abnahme der Entfernung zwischen beiden Leitern schieben. Allein als ich den primären Leiter nun weiter von der Wand entfernte und dadurch dem secundären Leiter weiter näherte, nahmen die Funken dennoch wieder ab, und der Funkenstrom erlosch, als der primäre Leiter nach C gelangte, um erst bei weiterer Annäherung und nunmehr dauernd zuzunehmen. Eine genaue Messung der Wellenlänge aus diesen Versuchen ist nicht möglich, doch geht schon aus dem Gesagten hervor, dass die bereits erhaltene Wellenlänge den Erscheinungen genügt. Diese Versuche liessen sich auch sehr gut mit den kleineren Apparaten ausführen. Der entsprechende primäre Leiter wurde in 1 m, der secundäre Kreis in 9 m Abstand von der Wand aufgestellt. Die Funken in letzterem waren dann allerdings klein, aber doch gut beobachtbar. Sie erloschen jedoch, wenn der primäre Leiter aus

seiner Lage bewegt wurde, sowohl wenn er der Wand, als wenn er dem secundären Leiter genähert wurde. Erst wenn der Abstand von der Wand bis auf 3 m gebracht wurde, traten die Funken wieder auf, um von da ab bei weiterer Annäherung an den secundären Leiter nicht wieder zu verschwinden. Bemerkenswerth ist, dass in demselben Abstande von 2 m sich das Vorhandensein der Wand bei der langsameren Schwingung als vortheilhaft, bei der schnelleren als schädigend für die Ausbreitung der Induction erweist. Es zeigt dies deutlich, dass die Lage der merkwürdigen Punkte durch die Dimensionen der schwingenden Kreise, nicht durch diejenigen der Wand oder des Saales bedingt ist.

Unseren letztbeschriebenen Versuchen entspricht in der Akustik der Versuch, in welchem man zeigt, dass die Annäherung einer Stimmgabel an eine feste Wand den Ton derselben in gewissen Abständen verstärkt, in anderen schwächt. In der Optik finden unsere Versuche ihr Analogon in der Lloyd'schen Form des Fresnel'schen Spiegelversuches. In Optik und Akustik gelten jene Versuche als Argumente für die Wellennatur des Lichtes und des Schalles, so werden wir auch die hier beschriebenen Erscheinungen als Argumente für die wellenartige Ausbreitung der Inductionswirkung einer electrischen Schwingung ansehen dürfen.

Ich habe die Versuche dieses Aufsatzes, wie die ersten Versuche über die Ausbreitung der Induction beschrieben ohne in wesentlichen Punkten Rücksicht zu nehmen auf eine besondere Theorie, wie denn in der That die Beweiskraft der Versuche unabhängig ist von jeder besonderen Theorie. Indessen ist es klar, dass die Versuche ebensoviele Gründe für diejenige Theorie der electrodynamischen Erscheinungen sind, welche zuerst von Maxwell auf die Faraday'schen Anschauungen aufgebaut wurde. Es scheint mir, dass auch die an jene Theorie geknüpfte Hypothese über das Wesen des Lichtes sich gegenwärtig dem Geiste mit noch stärkeren Gründen aufdrängt, als dies schon bisher der Fall war. Es ist gewiss ein interessanter Gedanke, dass die Vorgänge im Luftraume, welche wir untersuchten, uns in millionenfacher Vergrösserung dieselben Vorgänge dar-

stellen, welche zwischen den Platten eines Newton'schen Farbenglases oder in der Nähe eines Fresnel'schen Spiegels sich abspielen.

Dass die Maxwell'sche Theorie, trotz aller inneren Wahrscheinlichkeit, der bisherigen Bestätigung und weiterer Bestätigung nicht entbehren kann, wird bewiesen — wenn es anders eines Beweises bedarf — durch die Thatsache, dass die Ausbreitung der electrischen Wirkung durch gut leitende Drähte nicht mit angenähert gleicher Geschwindigkeit, wie die Ausbreitung durch den Luftraum erfolgt. Bisher ist aus allen Theorien, auch aus der Maxwell'schen, geschlossen worden, dass sich die Electricität durch Drähte mit Lichtgeschwindigkeit ausbreite. Ueber Versuche, die Ursachen dieses Gegensatzes zwischen Theorie und Erfahrung zu ermitteln, hoffe ich mit der Zeit berichten zu können.

Karlsruhe, im April 1888.

II. *Ueber die Wärmeleitung der Gase;* *von A. Schleiermacher.*

Zwischen den von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthen der Wärmeleitungsfähigkeiten der Gase bestehen Unterschiede, die zwar in Betracht der Schwierigkeit derartiger Messungen nicht sehr erheblich erscheinen, indessen doch so gross sind, dass sie sich kaum in ihrem ganzen Betrage aus den zufälligen Fehlern der Beobachtung erklären lassen. Es ist weit wahrscheinlicher, dass die Ursache dieser Abweichungen in den bisher benutzten Methoden begründet ist. Noch grössere Differenzen, als die beobachteten Zahlen unter sich zeigen, bestehen zwischen den beobachteten und den aus der Theorie hergeleiteten Werthen. Von den vorliegenden Theorien kommt die Clausius'sche nach der Berechnung des Hrn. O. E. Meyer der Beobachtung am nächsten. Aber gerade dasjenige Gas, bei welchem die zur Vergleichung von Theorie und Beobachtung erforderlichen

Daten am genauesten bekannt sind, die Luft, zeigt auch nach dieser Theorie eine grössere Abweichung. Um für die Gase, welche mehr als zwei Atome im Molecül besitzen, einige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung herzustellen, bedarf es einer besonderen Hypothese über die Betheiligung der intramolecularen Energie an dem Vorgang der Wärmeleitung, wie sie zuerst Hr. Boltzmann in die Maxwell'sche Theorie eingefügt hat. Ferner bestehen über die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur noch Zweifel. Nach früheren Messungen des Hrn. Winkelmann, der sich am eingehendsten mit dieser Frage beschäftigt hat, schien bei Gasen, welche eine von der Temperatur unabhängige specifische Wärme bei constantem Volumen besitzen, die Wärmeleitung im selben Maasse wie die Reibung mit der Temperatur zu wachsen, was die Theorie erwarten lässt. Eine spätere und die zuletzt darüber veröffentlichte Untersuchung[1]) ergaben ihm Werthe der Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung, welche beträchtlich kleiner sind, als die entsprechenden Coëfficienten der Reibung.

Es haben somit die bisherigen Untersuchungen über die Wärmeleitung der Gase zu einem völlig befriedigenden und abschliessenden Ergebniss noch nicht geführt, und es schien mir darum von Interesse, die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit für einige Gase und deren Aenderung mit der Temperatur auf einem bisher nicht benutzten Wege zu versuchen. Dies gestattete die bereits früher zur Ermittelung der Wärmestrahlung verwendete Methode[2]), die für den vorliegenden Zweck nur in wenigen Punkten abzuändern war. Danach wird ein in der Axe eines Glasrohres, welches das

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. **19**. p. 649. 1883; **29**. p. 68. 1886.

2) A. Schleiermacher, Wied. Ann. **26**. p. 287. 1885. — Hr. Bottomley hatte die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er bereits im Jahre 1884 (Proc. Roy. Soc. **37**. p. 177. 1884) Versuche nach einer ähnlichen Methode angestellt hat. Ich bedaure, dass mir diese Arbeit bei meiner Publication entgangen war. Indessen bezweckten seine damaligen Versuche nicht die Bestimmung der Wärmestrahlung, sondern der äusseren Leitungsfähigkeit in Luft von verschiedenem Druck. Bei neueren Versuchen über die Strahlung (Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **178**. p. 429. 1887) hat Hr. Bottomley, ebenso wie ich, die Temperaturbe-

Gas enthält, ausgespannter Draht durch den galvanischen Strom erwärmt. Wenn die Glaswand auf constanter Temperatur erhalten bleibt, wird nach kurzer Zeit auch die Temperatur des Drahtes stationär. Man misst Stromstärke und Widerstand des Drahtes und erhält daraus die durch Leitung und Strahlung dem Draht entzogene Wärme. Ist ferner die Aenderung des Widerstandes mit der Temperatur bekannt, so ist durch den Widerstand auch die Temperatur des Drahtes bestimmt. Zusammen mit den Dimensionen des Apparates besitzt man alsdann alle Daten zur Berechnung der Leitungsfähigkeit des Gases, wenn die durch Strahlung übergeführte Wärme für sich durch besondere Versuche ermittelt worden ist.

Vor den bisher benutzten Methoden hat die eben geschilderte den Vorzug, dass die Messung der Wärmeleitungsfähigkeit im stationären Zustande geschieht. Das Resultat ist deshalb unabhängig von der specifischen Wärme des wärmeabgebenden Körpers und ihrer etwaigen Aenderung mit der Temperatur.

Zu den Messungen dienten zwei Apparate, I und II, von gleicher Construction, wie die bei den früheren Strahlungsversuchen benutzten und l. c. Taf. III. Fig. 17 abgebildeten. Die Maasse derselben sind:

	App. I	App. II
Länge des Platindrahtes	320 mm	350 mm
zwischen den Electroden	246,2 „	273,4 „
Durchmesser des Drahtes	0,405 „	0,405 „
Widerstand w_0 bei 0°	0,3430 S.-E.	0,3782 S.-E.
Lichter Durchmesser des Glasrohres	24,2 mm	15,6 mm
Dicke der Glaswand	0,81 „	0,78 „

Ueber die Versuchsanordnung ist folgendes zu bemerken.

---

stimmung auf das Luftthermometer zurückgeführt und Resultate gefunden, die mit den meinigen in wünschenswerther Uebereinstimmung sind.

Was die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit betrifft, so könnten hier auch die älteren Versuche von Grove, die von Hrn. Clausius erklärt worden sind (Pogg. Ann. **87.** p. 501. 1852), angeführt werden, da sie mit den vorliegenden in einiger Beziehung stehen. Die von Hrn. W. Kohlrausch angegebene Methode (Wied. Ann. **33.** p. 50. Anm. 1888) stimmt mit der überein, welche in meinen damals bereits abgeschlossenen Versuchen befolgt ist.

Der Apparat war horizontal in einem Kasten aus Eisenblech von ca. 5 l Inhalt befestigt, welcher das Bad von constanter Temperatur — Eiswasser oder siedendes Wasser — aufnahm.

Die von dem Draht abgegebenen Wärmemengen dürfen nicht sehr beträchtlich sein, da sich sonst wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Glases die Temperatur der Innenfläche des Glasrohres merklich von der der Aussenfläche unterscheidet, und dieser Umstand eine gewisse Unsicherheit in die Berechnung der Versuche bringen würde. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, den Draht nur wenige Grade über die Temperatur seiner Umhüllung zu erwärmen. Freilich ist es dann schwieriger, den Temperaturüberschuss des Drahtes, procentisch genommen, so genau zu bestimmen, als dies bei grösseren Differenzen leicht möglich ist. Die folgende Anordnung gestattete, die Temperatur des Drahtes bis auf 0,02°, höchstens 1 Proc. der benutzten Temperaturdifferenzen, zu messen.

In den Stromkreis von ein bis zwei Bunsen'schen Elementen ist ausser dem Platindraht des Apparates noch ein Widerstand aus Neusilber (2,3 S.-E.) aufgenommen. An diesen „Hauptstromkreis" sind zwei Abzweigungen I und II angelegt. I führt von den Electroden des Platindrahtes durch einen Rheostaten R_1 zu der Rolle eines empfindlichen Galvanometers, ebenso II von den Enden des Neusilberdrahtes durch einen zweiten Rheostaten R_2 zu einer zweiten Rolle desselben Galvanometers so, dass die beiden Zweigströme entgegengesetzt auf die Nadel wirken. Bei möglichst schwachem Hauptstrome, also Temperaturüberschuss Null des Drahtes, wird in R_2 so viel Widerstand eingeschaltet, dass der Galvanometerspiegel in der Ruhelage bleibt. Bei starkem Hauptstrom, welcher den Draht auf die gewünschte Temperatur erwärmt, muss in den Zweig I Widerstand aufgenommen werden, damit sich die Zweigströme compensiren. Bezeichnet r den in I hinzugenommenen Widerstand, R_1 den Widerstand dieses Kreises zuvor, α den Coëfficienten der Aenderung des Widerstandes mit der Temperatur für den Platindraht, t die Temperatur des erwärmten Drahtes und t' die des Bades, so ist $t - t' = (1 + \alpha t') r / \alpha R_1$. Es ist dabei vorausgesetzt,

dass in den beiden Stromkreisen sonst keine Widerstandsänderungen während dieser beiden Beobachtungen stattfinden. Zur Controle wurde hinterher, nachdem der Draht sich wieder abgekühlt hatte, die erste Einstellung wiederholt und eine etwaige Aenderung zur Correction der Rechnung benutzt. Solche Aenderungen rührten her von geringen Temperaturänderungen der Galvanometerrolle, die den grössten Theil des im Zweig I befindlichen Widerstandes bildete. Ihr Widerstand, 280 S.-E., war so gross gewählt, dass die Temperaturresp. Widerstandsänderungen der dünnen Electrodendrähte am Platindraht nicht berücksichtigt zu werden brauchten. Die Temperatur der Rolle wurde, da sie ja zur Kenntniss des Widerstandes R_1 erforderlich ist, bei jeder Beobachtung an einem in ihrem inneren Hohlraum befindlichen Thermometer abgelesen. Der Betrag der aus der erwähnten Controlmessung fliessenden Correction für den Widerstand r stimmte überein mit der direct aus der Temperaturänderung der Rolle berechneten Widerstandsänderung, woraus hervorgeht, dass Aenderungen in den übrigen Widerständen der beiden Zweigkreise während des Versuches nicht vorkamen. Insbesondere musste der Neusilberwiderstand während des Versuches constant bleiben, er war deshalb aus dickem Draht hergestellt und in ein grosses Glas voll Petroleum eingesenkt.

Die Stromstärke für die erste Einstellung des Rheostaten R_2 bei „schwachem“ Hauptstrom betrug gewöhnlich 0,03 Amp. In der kurzen Zeit, die zur Beobachtung des Galvanometers erforderlich war, entstand dadurch keine nachweisbare Temperaturerhöhung des Drahtes. Dabei reichte die Empfindlichkeit des Galvanometers (0,1 Scalentheil = $7/10^{10}$ Amp.) aus, die Einstellung entsprechend der oben erwähnten Genauigkeit von 0,02° in der Temperatur des Platindrahtes vorzunehmen. Trotz starker Astasirung, die zur Erzielung dieser Empfindlichkeit nöthig war, besass der Magnet nur fünf Secunden Schwingungsdauer und war nach zwei bis drei Schwingungen durch eine mässige Luftdämpfung beruhigt. Er ist nur 6 mm lang und mit einem sehr leichten Spiegel verbunden.[1])

1) Magnet und Spiegel sind an einem e i n f a c h e n Seidenfaden auf-

Die Einstellung des compensirenden Widerstandes r auf dem Rheostaten R_1 (bei „starkem“ Hauptstrom) konnte nur bis zu 0,1 S.-E. geschehen, die genauere Bestimmung bis auf 0,01 S.-E. erhielt man durch Interpolation aus den Galvanometerausschlägen. Der Rheostat ist auf seine Richtigkeit geprüft worden.

Um die Intensität des Hauptstromes zu messen, diente ein zweites Galvanometer, das im Nebenschluss an einem dauernd im Hauptkreis befindlichen dicken Kupferdraht lag. Seine Angaben wurden öfters durch ein Silbervoltameter geaicht, die Ausschläge auf Proportionalität mit der Stromstärke zurückgeführt. Bei der Berechnung der Versuche ist berücksichtigt, dass die Stromstärke im Platindraht infolge der Abzweigung um 0,1 Proc. geringer ist, als im unverzweigten Theil des Hauptkreises. Die im Draht erzeugte Wärme — $J^2 w_0 (1 + \alpha t)$ — ist unter der Annahme 1 Ohm = 1,06 S.-E. und 1 Volt.-Amp. = 0,24 g. cal. pro Secunde auf gewöhnliches Wärmemaass umgerechnet. Die meist sehr geringfügige Abnahme der Stromstärke während der Beobachtung konnte in bekannter Weise durch „einschliessende Wiederholung“ der Ablesungen, die schwachen Thermoströme, welche manchmal in der Leitung auftraten, durch Beobachtung mit commutirtem Hauptstrom unschädlich gemacht werden. Da der compensirende Widerstand r durch Interpolation aus zwei um 0,1 S.-E. verschiedenen Widerständen ermittelt wurde, so erforderte ein Versuch in der Regel neun Ablesungen am Widerstandsgalvanometer und ebensoviele am Stromstärkegalvanometer.

Der Widerstand w_0 des Drahtstückes zwischen den Electroden ist abgeleitet aus den Ausschlägen eines Galvanometers im Nebenschluss, welcher abwechselnd an den Platindraht oder an einen vom gleichen Strom durchflossenen, möglichst gleichen Widerstand angelegt wurde. Der Vergleichswiderstand war durch passende Schaltung von drei

---

gehängt, den man bekanntlich durch Spalten aus den zwei miteinander verklebten Fäden des gewöhnlichen Cocons leicht erhalten kann. Die Theilung des vom Cocon abgewickelten Fadens geschieht durch Kochen mit Seifenwasser (Degummiren). Die gespaltenen Fäden sind viel glatter und zu feinen Aufhängungen geeigneter, als der gewöhnliche Coconfaden.

Einheiten von bekanntem Werth nebst kleinem Zusatzwiderstand hergestellt, und in die Abzweigung ein grosser, in beiden Fällen gleicher Widerstand aufgenommen.

Da die aus den Versuchen zu berechnenden Wärmeleitungsfähigkeiten denselben procentischen Fehler enthalten wie der Temperaturcoëfficient der Widerstandsänderung der Platindrähte, so war es wünschenswerth, den letzteren bis auf 1 Proc. genau zu bestimmen. Die Ableitung aus den bei 0^0 und 100^0 gemessenen Widerständen der Platindrähte schien nicht sicher genug, dagegen führte ein anderes Verfahren zum Ziel. Bei stets „schwachem" Hauptstrom, während der Draht die Temperatur 0^0 hatte, compensirte man mittels des Rheostaten R_2, dann erhitzte man den Apparat auf 100^0 und ermittelte den compensirenden Widerstand in R_1. Aenderungen in den übrigen Widerständen der Zweigkreise wurden durch Wiederholung der ersten Einstellung bei 0^0 eliminirt. Um ausserdem die Abhängigkeit des Coëfficienten von der Temperatur zu finden, wurden ähnliche Messungen auch zwischen 0^0 und nahe 50^0, oder 100^0 und 50^0 ausgeführt. Die Temperaturen um 50^0 sind im Wasserbad durch geeignete Regulirung der untergesetzten Brenner erhalten. Da hierbei kleine Schwankungen unvermeidlich waren, sind diese Messungen weniger genau. Doch zeigen sie, dass der Temperaturcoëfficient mit steigender Temperatur abnimmt, was auch sonst bekannt ist. Es ergaben sich die folgenden Werthe für den Temperaturcoëfficienten:

	zwischen 0 u. 100^0	zwischen 0 u. 50^0		zwischen 0 u. 100^0	zwischen 0 u. 50^0
App. I:	0,002 218	0,002 228	App. II:	0,002 219	0,002 200
	2 222	2 227		2 217	2 222
	2 218	2 219		2 208	2 232
Mittel:	0,002 219	0,002 225	Mittel:	0,002 215	0,002 218

Die Werthe für beide Drähte, welche vom selben Stück abgeschnitten waren, stimmen nahe überein; ich nahm deshalb die Mittelwerthe 0,002 217 und 0,002 222 zur Berechnung an und setzte $\alpha = 0{,}002\,227 - 0{,}000\,000\,1\,t$.

Die durch Strahlung übergeführte Wärme sollte durch besondere Versuche ermittelt und von der gesammten, vom Draht abgegebenen Wärme abgezogen werden, um die allein

durch Leitung entzogene Wärme zu finden. Es ist dieses Verfahren erlaubt, wenn zugegeben wird, dass die ausgestrahlte Wärmemenge von der Natur des Gases merklich unabhängig ist und nicht von dem Gas absorbirt wird. Zu den Messungen der Strahlung konnte dieselbe Versuchsanordnung benutzt werden. Die Apparate wurden vor den Versuchen einen Tag lang im Luftbad auf 200 bis 250° erhitzt, mittels einer Hagen'schen Quecksilberluftpumpe ausgepumpt und während der Evacuirung die Drähte durch einen starken Strom häufig zum Glühen erhitzt. Auch während der Versuche blieben die Apparate mit der Pumpe in Verbindung, sodass das Vacuum jederzeit geprüft und, wenn nöthig, auf die anfängliche Höhe gebracht werden konnte. (Dieselbe wird mindestens durch die Spannkraft des Quecksilberdampfes bei Zimmertemperatur begrenzt.) Entsprechend den Verhältnissen bei den Wärmeleitungsversuchen sind die Messungen angestellt, während die Glaswand der Apparate durch das Bad von Eiswasser oder siedendem Wasser auf den Temperaturen 0° und 98,8 bis 99,2° erhalten wurde. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen I und II zusammengestellt. t ist die Temperatur des Drahtes, t' die des Bades, S die ausgestrahlten Wärmemengen in Grammcalorieen.

Tabelle I. Apparat I.

$t' = 0^0$		$t' = 98{,}8^0$	
t	S	t	S
18,5°	0,00144	117,1°	0,00305
32,5	276	129,4	629
44,6	396	139,0	776
62,0	553	170,9	1338
102,1	1054	216,2	2634
174,9	2363		

Tabelle II. Apparat II.

$t' = 0^0$		$t' = 99{,}3^0$	
9,4°	0,00109	110,3°	0,00251
14,8	166	126,5	702
19,2	232	146,6	1234
25,4	306	199,3	3088
34,0	420		
46,3	602		
64,4	834		
117,6	1799		
161,2	2991		

Die Zahlen besitzen nicht die Genauigkeit, wie sie später bei den Wärmeleitungsversuchen erreicht wurde, theils weil die Versuchsanordnung nachträglich noch etwas verbessert wurde, hauptsächlich aber weil bei diesen Bestimmungen mit sehr viel geringerer Intensität des Hauptstromes gearbeitet werden musste, und dadurch die Beobachtung etwas unsicherer wurde. Ungünstig wirkt auch der Umstand, dass es bei kleinen Temperaturdifferenzen 10—15 Minuten dauert, bis der Draht seine stationäre Temperatur erreicht hat. Deshalb sind zum Theil auch grössere Temperaturdifferenzen benutzt, als sie bei den späteren Wärmeleitungsmessungen in Betracht kommen. Uebrigens sind die erhaltenen Werthe ausreichend genau, da die Strahlung in die Berechnung der Wärmeleitung nur in kleinen Beträgen eingeht.

Die beobachteten Werthe wurden graphisch aufgetragen, um bei den Wärmeleitungsversuchen die ausgestrahlten Wärmemengen aus der Zeichnung ablesen zu können. Dieser Darstellung entnehme ich die in den folgenden Tabellen III und IV enthaltenen Zahlen, die ich zu einer Vergleichung der Beobachtungsresultate mit dem Stefan'schen Strahlungsgesetz benutzen will. Danach sollten die Quotienten $S/(T^4 - T'^4)$, wo T und T', die absoluten Temperaturen von Draht und Umhüllung, constant sein. Sie nehmen aber anfangs rasch, bei höheren Temperaturen langsam ab. Die Abnahme ist bei $t' = 0^0$ stärker, als bei $t' = 99^0$. Meine früheren Versuche, welche für grosse Temperaturdifferenzen ein starkes Wachsen dieser Quotienten ergaben, wiesen für kleine Differenzen auf dasselbe Verhalten, wie die jetzigen Beobachtungen.

Tabelle III. Apparat I.

$t - t'$	$t' = 0^0$		$t' = 98{,}8^0$	
	S	$S/(T^4 - T'^4)$	S	$S/(T^4 - T'^4)$
25⁰	0,00205	10^{-13}. 8,79	0,00445	10^{-13}. 7,71
50	437	8,20	910	7.20
75	707	7,76	1422	6,83
100	1025	7,43	2050	6,72
125	1400	7,17		
150	1840	6,95		
175	2365	6,81		

Tabelle IV. Apparat II.

$t - t'$	$t' = 0^0$		$t' = 99{,}3^0$	
	S	$S/(T^4 - T'^4)$	S	$S/(T^4 - T'^4)$
25^0	0,00300	10^{-13}. 12,86	0,00617	10^{-13}. 10,82
50	635	11,91	1315	10,44
75	992	10,89	2140	10,28
100	1420	10,29	3088	10,11
125	1975	10,11		
150	2665	10,07		

Die Wärmeleitungsfähigkeiten sind gemessen worden von Luft, Wasserstoff und Kohlensäure, und zwar bei 0 und 100°, sodass sich aus den erhaltenen Werthen auch die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung berechnen lassen. Durch Beobachtung bei verschiedenen Drucken ergab sich der Einfluss von Strömungen auf die Resultate, der übrigens bei den benutzten Apparaten nicht beträchtlich war.

Die Füllung der Apparate geschah mit der Luftpumpe durch öfteres Ausspülen. Die Luft ging durch ein Rohr mit Natronkalk, zwei Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure und ein 50 cm langes Rohr mit Phosphorsäureanhydrid. Der Wasserstoff, aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt, wurde ebenso getrocknet. Die Kohlensäure wurde aus Marmor und reiner Salzsäure dargestellt, mit Wasser und einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron gewaschen und mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Die Drucke sind entweder an einem gewöhnlichen Manometer, welches mit der Pumpe verbunden war, direct abgelesen, oder für kleinere Werthe aus der bekannten Druckverminderung für jeden Pumpenzug berechnet.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Messungen zusammengestellt. Es bedeuten darin t' die Temperatur des Bades, $t - t'$ den Temperaturüberschuss des Platindrahtes, p den Druck des Gases in Millimetern Quecksilber, L die allein durch Leitung übergeführte Wärme pro Secunde in g-Calorien, also $L/(t - t')$ eine der Wärmeleitungsfähigkeit proportionale Grösse. Diese Werthe würden jeweils der Wärmeleitungsfähigkeit bei der Temperatur $t' + (t - t')/2$ entsprechen; um sie untereinander vergleichbar zu machen,

sind sie mit Hülfe der sich aus ihnen ergebenden Temperaturcoëfficienten auf 0°, bezw. 99° reducirt. Die römischen Ziffern hinter der Druckangabe fassen die mit gleicher Gasfüllung angestellten Versuche zusammen.

Tabelle V. Apparat I. Luft.

p mm		$t'=0^0$		$t'=99^0$	
		$t-t'$	$L_0/(t-t')$	$t-t'$	$L_{99}/(t-t')$
680	I	6,53°	0,002 448	—	—
365	II	6,86	2 172	—	—
190	I	7,43	2 170	—	—
91	II	7,01	2 138	—	—
46	I	7,50	2 163	—	—
22	II	7,11	2 121	—	—
11	I	7,55	2 145	6,43°	0,002 822
—		4,89	2 153	4,18	2 826
10	III	6,14	2 102	—	—
5,2	II	8,48	2 067	6,43	2 622
—		5,85	2 075	4,23	2 623
—		4,00	2 071	—	—
2,5	I	7,43	1 995	6,55	2 603
—		4,84	1 989	4,32	2 572
1,2	II	7,20	1 867	6,33	2 427
—		4,66	1 867	4,20	2 396
0,3	II	7,80	1 344	—	
0,07	II	15,7	497	—	

Tabelle VI. Apparat I. Wasserstoff.

p mm		$t'=0^0$		$t'=99^0$	
		$t-t'$	$L_0/(t-t')$	$t-t'$	$L_{99}/(t-t')$
181	I	4,41°	0,01503	4,46°	0,01972
—		1,97	1540	—	—
43	I	8,05	1458	6,98	1891
—		4,64	1480	4,14	1897
40	II	6,88	1565	6,30	2028
—		4,02	1600	3,74	2013
34	III	6,70	1513	6,02	1957
—		3,91	1550	3,53	2011
10	I	8,96	1292	4,70	1657
—		5,18	1301	—	—
8,5	II	7,30	1473	6,48	1871
—		4,32	1488	3,94	1841

Tabelle VII. Apparat I. Kohlensäure.

p mm		$t'=0^0$ $t-t'$	$L_0/(t-t')$	$t'=99^0$ $t-t'$	$L_{99}/(t-t')$
46	I	10,40⁰	0,001 289	—	—
—		6,02	1 290	—	—
15	III	9,83	1 275	—	—
—		5,65	1 272	—	—
5	II	10,10	1 248	8,63⁰	0,001 914
—		5,78	1 243	5,15	1 943
2,6	I	10,88	1 236	9,17	1 892
—		6,27	1 239	5,45	1 918

Tabelle VIII. Apparat II. Luft.

p mm		$t'=0^0$ $t-t'$	$L_0/(t-t')$	$t'=99^0$ $t-t'$	$L_{99}/(t-t')$
35	I	8,89⁰	0,002 682	—	—
—		6,00	2 702	—	—
10	II	9,04	2 625	8,22⁰	0,003 291
—		6,11	2 639	5,63	3 320
5	III	9,40	2 572	8,68	3 241
—		6,33	2 585	5,88	3 278
—		3,91	2 604	—	—
2,5	II	9,64	2 476	8,84	3 140
—		6,50	2 488	5,94	3 157
—		3,72	2 518	—	—
1,2	III	10,18	2 321	—	—
—		6,84	2 349	—	—

Tabelle IX. Apparat II. Wasserstoff.

p mm		$t'=0^0$ $t-t'$	$L_0/(t-t')$	$t'=99^0$ $t-t'$	$L_{99}/(t-t')$
215	I	5,89⁰	0,01987	5,06⁰	0,02609
—		4,02	1989	3,84	2618
214	II	5,88	2004	5,35	2587
—		4,12	2006	—	—
41	I	5,17	1941	5,15	2513
—		3,85	1935	4,15	2371
40	II	6,34	1907	5,67	2438
—		4,34	1906	4,10	2439
7,2	II	7,39	1629	6,84	2009
—		5,06	1626	4,85	2037
6,8	I	6,13	1685	5,79	2017
—		4,31	1700	4,19	2046

Tabelle X. Apparat II. Kohlensäure.

p mm		$t' = 0^0$ $t - t'$	$t' = 0^0$ $L_0/(t-t')$	$t' = 99^0$ $t - t'$	$t' = 99^0$ $L_{99}/(t-t')$
13	I	11,12°	0,001 580	—	—
—		5,13	1 581	—	—
5	II	9,10	1 549	7,65°	0,002 369
—		5,23	1 553	4,72	298
2,5	I	9,33	1 510	8,39	384
—		5,34	1 521	4,58	402

Die Uebereinstimmung der Zahlen, soweit sie unmittelbar vergleichbar sind, halte ich für befriedigend. Die Werthe für denselben Druck zeigen Differenzen von 1—2 Proc., wie man sie im voraus erwarten konnte. Für verschiedene Drucke ändern sich die Zahlen gesetzmässig. Wenn man von den Zahlen für Apparat I Wasserstoff, Füllung I absieht, findet man nur bei den Versuchen mit Apparat II Wasserstoff, $p = 41$ mm, 99^0, und $p = 6{,}8$ mm, 0^0, sowie Kohlensäure $p = 5$ mm, 99^0, Abweichungen, die 2 Proc. übersteigen. Die erwähnten Werthe Apparat I Wasserstoff sind dadurch fehlerhaft geworden, dass der die Pumpe abschliessende Hahn während der Messungen nach aussen undicht wurde, und so Luft in den Apparat eindrang. Deshalb sind diese Werthe zu niedrig. Sie sind trotzdem mit angeführt worden, da sie zur Berechnung des Temperaturcoëfficienten gleichfalls benutzt werden können. Derselbe ergab sich für Luft und Wasserstoff merklich gleich, kann daher auch an einem Gemisch beider Gase ermittelt werden. Wie sich aus den Zahlen, insbesondere der Reihe App. I, Luft ersehen lässt, ist der Einfluss der Strömungen gering. Dagegen ist die Abnahme der Leitungsfähigkeit mit sinkendem Druck bei kleinen Drucken sehr merklich.

Um die Wärmeleitungsfähigkeiten bei 0^0 zu berechnen, hat man aus den Tabellen diejenigen Werthe von $L_0/(t-t')$ auszusuchen, welche bei verschiedenem Druck möglichst wenig voneinander abweichen. Es sind das für den Apparat I bei Luft die Werthe im Intervall $p = 91$ bis $p = 10$ mm, bei Wasserstoff $p = 40$ und 34 mm, bei Kohlensäure $p = 5$ und 2,6 mm. Ebenso für den Apparat II bei Luft $p = 35$ bis

$p = 5$ mm, bei Wasserstoff $p = 41$ und 40 mm, bei Kohlensäure $p = 5$ und 2,5 mm. Die Auswahl der Werthe geschieht am besten an der Hand einer graphischen Darstellung, worin dieselben als Ordinaten zu den Drucken als Abscissen aufgetragen sind. Die Curven, welche man durch Verbindung der aufgetragenen Punkte erhält, zeigen im wesentlichen gleiches Verhalten. Sie steigen bei den kleinsten Drucken sehr steil an und biegen bei einem gewissen Druck, ungefähr bei dem oben als untere Grenze angenommenen, scharf um. Von da ab sollte die Curve geradlinig und parallel zur Abscissenaxe verlaufen, wenn die Wärmemengen L allein durch Leitung übergeführt wären. Der Einfluss der Strömungen zeigt sich nun darin, dass die Curve nicht einer der Druckaxe parallelen, sondern einer schwach ansteigenden, geraden Linie folgt. Die durch Strömung übergeführte Wärme ist also ungefähr der Dichte des Gases proportional. Wären die Beobachtungen vollkommen genau oder so zahlreich, dass die Curven mit völliger Sicherheit gezogen werden könnten, so würde die Verlängerung des geradlinigen Theiles auf der Ordinatenaxe denjenigen Werth von $L/(t-t')$ abschneiden, welcher der Dichte Null entspricht, also von dem Einfluss der Strömungen frei ist. Bei den vorliegenden Beobachtungen ziehe ich vor, die Mittelwerthe der oben bezeichneten Zahlen zur Berechnung der Leitungsfähigkeiten zu verwenden. Diese sind:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
App. I	0,002 137	0,015 57	0,001 242
App. II	0,002 630	0,019 22	0,001 533.

(Für Luft, App. I, liefert die Curve 0,002 141.)

Aus diesen Zahlen ergeben sich die Wärmeleitungsfähigkeiten k_0 bei 0^0:

	Luft	Wassertoff	Kohlensäure
App. I	$k_0 =$ 0,000 056 5	0,000 411	0,000 032 8
App. II	$k_0 =$ 0,000 055 9	0,000 409	0,000 032 6
im Mittel	$k_0 =$ **0,000 056 2**	**0,000 410**	**0,000 032 7 g / cm sec.**

In den Tabellen V bis X sind die Angaben enthalten, welche zur Berechnung der Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung erforderlich sind. Die Werthe derselben, wie sie sich für die einzelnen Beobachtungen ergeben, finden sich in den Tabellen XI und XII in den Spalten unter γ.

Tabelle XI. Temperaturcoëfficienten. Apparat I.

Luft		Wasserstoff		Kohlensäure	
p	γ	p	γ	p	γ
11 I	0,00318	181 I	0,00315	5 II	0,00539
—	316	43 I	300	—	568
5,2 II	271	—	285	2,6 I	537
—	268	40 II	299	—	553
2,5 I	308	—	261	Mittel:	0,00549
—	296	34 III	296		
1,2 II	303	—	300		
	286	10 I	277		
Mittel:	0,00296	8,5 II	273		
		—	240		
		Mittel:	0,00285		

Tabelle XII. Temperaturcoëfficienten. Apparat II.

Luft		Wasserstoff		Kohlensäure	
p	γ	p	γ	p	γ
10 II	0,00256	215 I	0,00316	5 II	0,00534
—	260	—	319	—	485
5 III	263	214 II	294	2,5 I	584
—	271	41 I	298	—	584
2,5 II	271	—	228	Mittel:	0,00547
—	272	40 II	281		
Mittel:	0,00266	—	283		
		7,2 II	236		
		—	256		
		6,8 I	200		
		—	206		
		Mittel:	0,00265		

Die Mittelzahlen aus den mit beiden Apparaten erhaltenen Werthen sind:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
$\gamma =$	**0,00281**	**0,90275**	**0,00548**

Die Einzelwerthe der Temperaturcoëfficienten stimmen begreiflicherweise schlecht miteinander, und selbst die Mittelwerthe der beiden Apparate zeigen noch ziemliche Differenzen. Wie aus der Betrachtung der Einzelwerthe hervorgeht, ist die gute Uebereinstimmung der Mittelzahlen für die Kohlensäure nur zufällig. Ebenso zufällig mag es sein, dass der Apparat I bei allen drei Gasen grössere Werthe geliefert hat, als der Apparat II. Da die Wärmeleitungsfähigkeit

unter ihren normalen Werth sinkt, sobald die mittlere Weglänge der Molecüle mit den Dimensionen des Apparates vergleichbar wird, und aus den Temperaturcoëfficienten geschlossen wird, dass die Weglänge bei steigender Temperatur wächst, so sollte man erwarten, dass die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung abnehmen, sobald diese selbst mit abnehmender Gasdichte kleiner wird. Wenn diese Abnahme schon bei den hier benutzten Drucken eintreten sollte, so geben doch die Versuche dafür keinen sicheren Anhalt; möglich, dass die Abnahme durch die Beobachtungsfehler verdeckt wird. —

Die aus meinen Versuchen sich ergebenden Werthe der Wärmeleitungsfähigkeiten sind, namentlich für den Wasserstoff, erheblich grösser, als die von anderen Beobachtern gefundenen. Ich will daher noch einiges anführen, was zur Unterstützung meiner Resultate dienen kann.

Man wird finden, dass die Uebereinstimmung der Resultate unter sich der Art ist, wie man sie in Betracht der verwendeten Hülfsmittel a priori erwarten konnte. Diese Uebereinstimmung besteht auch für Beobachtungen, welche bei verschiedener Aufstellung und Empfindlichkeit des Stromstärkegalvanometers ausgeführt sind. In dieser Hinsicht sind zu vergleichen die Werthe $L_0/(t-t')$ für Luft, App. I bei den Drucken 11 und 10 mm. Sie weichen voneinander nicht mehr ab als Beobachtungen, die kurz nacheinander und bei unveränderter Empfindlichkeit des Galvanometers angestellt sind.

Sir W. Thomson[1]) hat gelegentlich der Versuche des Hrn. Bottomley die Temperaturvertheilung auf einem durch den Strom erwärmten Draht, dessen Enden auf constanter Temperatur erhalten werden, berechnet. Unsere Versuche liefern die mittlere Temperatur des zwischen den Electroden befindlichen Drahtstückes, und die Berechnung geschieht unter der Annahme, dass die Temperatur dieses mittleren Stückes gleichförmig sei, der Wärmestrom daher allein in der der Richtung der Cylinderradien erfolgt. Eine Anwendung

1) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. 37. p. 187. 1884.

der Thomson'schen Rechnung auf die vorliegenden Versuche würde schon darum auf Schwierigkeiten stossen, weil die Enden des Drahtes nicht unmittelbar in das Bad ausmünden [1]), und ihre Temperatur deshalb nicht genau angegeben werden kann. Dass der Fehler infolge der erwähnten Annahme nicht beträchtlich sein kann, geht daraus hervor, dass die beiden verschieden gestalteten Apparate so nahe gleiche Werthe ergeben haben. Dasselbe lehrt auch die Uebereinstimmung meiner früheren Strahlungsbeobachtungen mit denen des Hrn. Bottomley, welcher viel längere Drähte benutzt und dadurch den betreffenden Fehler jedenfalls verkleinert hat.

Einen weiteren Einwand glaubte ich durch einen besonderen Versuch entkräften zu sollen. Die in den Glasapparaten ausgespannten Drähte waren, da das Haus tagüber häufig Erschütterungen ausgesetzt ist, nicht selten auch während der Versuche in zitternder Bewegung. Die Geschwindigkeit dieser Schwingungsbewegung ist freilich nur gering, da die Amplituden in der Mitte des Drahtes selten $^1/_2$ mm erreichen, und die Schwingungsdauer ziemlich gross ist. Indessen war es doch denkbar, dass der Draht im ruhenden Zustande merklich weniger Wärme abgibt, als während dieser Schwingungen, und dass aus diesem Grunde die Leitungsfähigkeiten zu gross gefunden worden seien. Es wurden deshalb eines Abends nach 10 Uhr, als das Haus sich in vollkommener Ruhe befand, hintereinander fünf Messungen der Leitungsfähigkeit von Luft, $p = 10$ mm, bei 0^0 mit dem Apparat I ausgeführt. Bei Nr. 1, 3 und 5 der Versuche blieb der Apparat in Ruhe, indem der Blechkasten, welcher das Eiswasser enthielt, noch durch untergeschobene Klötze möglichst festgelegt wurde. Bei dem zweiten und vierten Versuche dagegen wurde der Kasten während der ganzen Dauer der Messungen durch rasch aufeinanderfolgende Stösse mit der Hand erschüttert, und so der Draht in viel stärkere Schwin-

---

1) Wenn die Drähte ohne Vermittelung der dickeren Enden direct in das Bad ausmündeten, würde ein Ausglühen derselben nur mit Gefahr für den Apparat möglich sein. Das Ausglühen ist aber nöthig, um ein für die Strahlungsmessungen brauchbares Vacuum zu erhalten.

gungen versetzt, als dies bei den übrigen Beobachtungen der Fall war. Die fünf Werthe für $L_0/(t-t')$ sind:

Draht in Ruhe . .	0,002 112	0,002 113	0,002 081	Mittel	0,002 102,
in Schwingungen .	0,002 110	0,002 095	—	„	0,002 102.

Die Uebereinstimmung der Mittelwerthe zeigt, dass die Erschütterungen ohne Einfluss sind.

Dass die äussere Oberfläche der Apparate die Temperatur des Bades besitzt, darf man bei der Kleinheit der übergeführten Wärmemengen wohl annehmen. Die grösste Wärmemenge, welche das Bad abzuleiten hatte, betrug 0,0009 g-Calorie pro Secunde für 1 qcm Oberfläche (Apparat II, Wasserstoff, 100°). Allerdings kommt der Fall, dass die Versuche mit der grösseren Temperaturdifferenz eine kleinere Zahl ergeben, als die bei kleinerer Differenz, häufiger vor als der umgekehrte. Dies würde sich daraus erklären, dass die Temperatur der äusseren Glasfläche etwas die des Bades übersteigt, wenn die übertragenen Wärmemengen gross sind. Indessen fallen die Abweichungen in die Grenzen der Versuchsfehler; man darf daher annehmen, dass die Resultate durch die Ausbildung einer wärmeren Schicht um die Apparate nicht erheblich gefälscht sind.

Ein zweiter Grund, weshalb die Messungen zu niedrige Werthe ergeben könnten, besteht darin, dass infolge der geringen Leitungsfähigkeit des Glases zwischen der inneren und äusseren Fläche der Apparate eine Temperaturdifferenz auftritt. Aus den bekannten Wärmemengen, welche im stationären Zustande durch die Glaswand gehen, lässt sich berechnen, um wieviel die Temperatur der Innenfläche höher ist, als die der äusseren Fläche. Unter der Annahme, dass die Temperatur der Aussenfläche gleich der des Bades und die Leitungsfähigkeit des Glases[1]) = 0,002 g / cm sec ist, findet man, dass die Werthe für Wasserstoff um etwa 0,5 Proc. zu vergrössern sind. Diese Correction ist an den mitgetheilten Zahlen bereits angebracht; für Luft und Kohlensäure ist sie verschwindend.

Unter den früheren Beobachtungen über die Leitungs-

1) Everett, Units a. Physical Const. II ed. p. 112. 1886.

fähigkeit der drei hier untersuchten Gase sind die der Herren Winkelmann[1]) und Grätz[2]) als die genauesten anzusehen. Beide haben auf die Strahlung Rücksicht genommen und die Constanten ihrer Apparate genau bestimmt. Die von ihnen gefundenen Zahlen stelle ich mit den meinigen zusammen:

		Winkelmann[3])	Grätz[4])	S.
Luft	k_0 =	0,000 051 4	04844	0562
Wasserstoff	k_0 =	0,000 325 6	3086	410
Kohlensäure	k_0 =	0,000 030 5	03135	0327.

Meine Zahlen sind also beträchtlich grösser und dies um so mehr, je besser das betreffende Gas leitet. Die Abweichungen bei Luft und besonders bei Wasserstoff sind so gross, dass sie über das Maass der zufälligen Beobachtungsfehler, das allerdings bei der Schwierigkeit der Messung mehrere Procente betragen mag, hinausgehen. Da ich nun keinen Grund auffinden konnte, aus dem meine Resultate bei den verschiedenen Gasen in verschiedenem Grade fehlerhaft geworden sein könnten, so bin ich geneigt zu glauben, dass die Ursache der Abweichungen gegeben sei in den von den früheren Beobachtern benutzten Methoden. Nach beiden Methoden wird die Leitungsfähigkeit aus der Abkühlungsgeschwindigkeit eines Thermometergefässes bestimmt. Da die Abweichungen der Resultate beider Beobachter von den meinigen nach der gleichen Richtung liegen, darf man vermuthen, dass die Fehlerquelle beiden Untersuchungen gemeinsam sei. Sie könnte z. B. darin bestehen, dass die Angabe des Thermometers zurückbleibt hinter der Temperatur der Oberfläche des Gefässes. Infolge davon würde die Abkühlungsgeschwindigkeit zu klein gefunden. Das Zurückbleiben wird um so beträchtlicher sein, je besser das Gas leitet; es würde sich hieraus erklären, weshalb die Abweichungen wachsen mit der Leitungsfähigkeit der Gase und gerade beim Wasserstoff am grössten sind. Unsere Annahme wird durch

1) A. Winkelmann, Pogg. Ann. **156.** p. 497. 1875.

2) L. Grätz, Wied. Ann. **14.** p. 232. 1881.

3) Die Winkelmann'schen Zahlen sind auf 0° reducirt.

4) Hr. Grätz hält die mit seinem Apparat II erhaltenen Zahlen für unsicher, deshalb sind hier nur die Zahlen für den Apparat I angeführt.

einen Versuch, den Hr. Winkelmann[1]) selbst über diesen Punkt angestellt hat, wenigstens qualitativ bestätigt. In denselben Apparat brachte er zwei verschieden schwere Thermometergefässe von äusserlich gleicher Gestalt. Ihre Massen verhielten sich wie 27 zu 11, die Abkühlungsgeschwindigkeiten in Luft wie 48 zu 114. Das schwerere Gefäss mit der kleineren Abkühlungsgeschwindigkeit ergab einen um 2,5 Proc. grösseren Werth der Wärmeleitungsfähigkeit, als das leichtere. Der Versuch ist nicht vollkommen beweisend, da die Strahlung nicht eliminirt, sondern für beide Gefässe als gleich angenommen ist. Ein gleicher Versuch mit Wasserstoff wäre entscheidender gewesen.

Aus dem gleichen Grunde dürften die Beobachtungen des Hrn. Grätz zu niedere Werthe ergeben haben. Da sich jedoch die beiden von ihm benutzten Apparate nur wenig in ihren Dimensionen unterscheiden, lässt sich aus den mitgetheilten Zahlen hierüber kein Anhalt gewinnen.

Es liegt bereits eine ziemlich ausführliche Discussion zwischen den Herren Winkelmann[2]) und Grätz[3]) über ihre Arbeiten vor, und ich begnüge mich, hier darauf zu verweisen. Danach scheinen mir die Winkelmann'schen Zahlen grösseres Vertrauen zu verdienen. In Bezug auf diese sei nur das Folgende noch erwähnt. Es könnte fraglich sein, ob die Depression des Quecksilbers in dem capillaren Steigrohr des Luftthermometers (von ca. 1,5 mm Durchmesser) während des Ansteigens die gleiche ist, wie für den schliesslich erreichten Ruhezustand. Ein Versuch darüber, wobei die Depressionsdifferenz des gleichzeitig in einem weiten und einem engen Rohr aufsteigenden Quecksilbers in Bewegung und in Ruhe verglichen wurde, hat mir gezeigt, dass der Unterschied hier jedenfalls nicht in Betracht kommt. Bei den Versuchen mit Wasserstoff ist mit einer Ausnahme die Abkühlungsgeschwindigkeit gegen Ende des Versuches um 2—4 Proc. kleiner als zu Anfang. Dies scheint mir darauf zu deuten, dass sich, wenigstens bei diesem gutleitenden Gase,

1) A. Winkelmann, Pogg. Ann. **156.** p. 517. 1875.

2) A. Winkelmann, Wied. Ann. **14.** p. 534. 1881; **19.** p. 649. 1883.

3) L. Grätz, Wied. Ann. **14.** p. 232 u. 541. 1881.

um die Apparate eine Schicht von höherer Temperatur als die des Bades ausbildete. Wie bereits erwähnt, konnte ich in meinen Versuchen den Betrag dieser Fehlerquelle durch Beobachtung bei verschieden grossen Temperaturdifferenzen beurtheilen. Eine kleine Unsicherheit haftet schliesslich den Winkelmann'schen Zahlen noch insofern an, als in der Arbeit sich keine Angabe über die specifische Wärme der benutzten Messinggefässe findet. Nach Regnault unterscheiden sich die specifischen Wärmen von hartem und ausgeglühtem Kupfer um 1,7 Proc.; noch grössere Unterschiede finden sich bei den von verschiedenen Beobachtern angegebenen Zahlen für reines Kupfer und für reines Zink. Ist die specifische Wärme der Messinggefässe nicht besonders bestimmt worden, sondern aus anderen Beobachtungen entnommen, so könnte der zur Berechnung verwandte Werth auch mit Rücksicht auf die variabele Zusammensetzung des Messings um einen ähnlichen Betrag fehlerhaft sein. In der Berechnung der Leitungsfähigkeiten würde der Fehler procentisch ebenso gross sein, und es wäre möglich, dass aus diesem Grunde die Differenz zwischen unseren Resultaten in Wahrheit etwas geringer ist.

Die Theorie verlangt bei denjenigen Gasen, deren specifische Wärme unabhängig von der Temperatur ist, dass die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung gleich den entsprechenden der Reibung sind. In der That würden meine Resultate die Theorie bestätigen, da die von Hrn. v. Obermayer[1]) gefundenen Werthe der Temperaturcoëfficienten der Reibung, welche früher als die genauesten anzusehen waren, nämlich für Luft 0,00279 und für Wasserstoff 0,00257 nahe genug an den oben angegebenen liegen. Indessen hat Hr. Schumann[2]) die von Hrn. v. Obermayer mittelst Strömung durch Capillaren erhaltenen Resultate in Zweifel gezogen und aus seinen eigenen Schwingungsbeobachtungen für Luft den Werth 0,00364 abgeleitet. Er wendet gegen die Strömungsbeobachtungen ein, dass sich bei höherer Temperatur

1) A. v. Obermayer, Wien. Ber. 73. II. Abth. p. 433. 1876.
2) O. Schumann, Wied. Ann. 23. p. 353. 1884.

die Dicke der auf der Glaswand verdichteten Gasschicht vermindert, deshalb der Röhrenradius zu klein angenommen und die Reibungsconstante zu niedrig gefunden wird. Mit dieser Erklärungsweise scheint mir nicht vollständig übereinzustimmen, dass bei der in stärkerem Maasse als Luft adsorbirten Kohlensäure die Differenz zwischen dem Werthe des Hrn. v. Obermayer 0,00348 und dem des Hrn. Schumann 0,00388 viel kleiner ist als bei Luft. Bei dieser Unsicherheit ist eine Vergleichung von Theorie und Beobachtung bei der Kohlensäure um so weniger beweisend, als hier noch die Veränderung der specifischen Wärme mit der Temperatur in Betracht kommt. Bezeichnet η die Reibungsconstante, c die specifische Wärme bei constantem Volumen, so sollte sein: $1 + 100\,\gamma = \eta_{100} \cdot c_{100} / \eta_0 \cdot c_0$. Das Verhältniss c_{100}/c_0 ist aus den Versuchen des Hrn. Wüllner[1]) bekannt; der Werth des Hrn. v. Obermayer ergibt $\gamma = 0{,}00511$, der des Hrn. Schumann $\gamma = 0{,}00560$. Zwischen beiden liegt der von mir gefundene Werth $\gamma = 0{,}00548$. Wenn die theoretische Constante $k_0/\eta_0\, c_0$ eine Function des Verhältnisses zwischen Atom- und Molecularenergie ist, so würde, da sich bei der Kohlensäure dieses Verhältniss mit der Temperatur ändert, auch diese Aenderung in dem Temperaturcoëfficienten ihren Ausdruck finden. Da ferner die Kohlensäure nicht vollständig diatherman ist, obwohl sie nach den Versuchen des Hrn. Röntgen[2]) Wärme von so geringer Brechbarkeit, wie sie Körper von 0^0 oder 100^0 ausstrahlen, weniger stark absorbirt, so könnte der Temperaturcoëfficient auch noch von der Aenderung der Absorption abhängen. Es ist also auch mit Rücksicht auf diese beiden Punkte der berechnete Werth des Temperaturcoëfficienten unsicher.

Hr. Winkelmann hat ebenfalls die Temperaturcoëfficienten in mehreren Arbeiten untersucht. Die zuletzt von ihm gefundenen Werthe[3]), nach einer von Hrn. Christiansen angegebenen Methode während des stationären Zustandes bestimmt, sind 0,00206 für Luft und für Wasserstoff,

---

1) A. Wüllner, Wied. Ann. **4.** p. 321. 1878.

2) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **23.** p. 263. 1884.

3) A. Winkelmann, Wied. Ann. **29.** p. 68. 1886.

0,00366 für Kohlensäure. Indessen sind die Werthe Mittelzahlen aus Messungen mit zwei verschieden dicken Gasschichten (0,0474 und 0,1026 cm) und zeigen sich in auffälliger Weise von der Dicke der Gasschicht abhängig. Bei Luft und Kohlensäure[1]) ergibt sich der Temperaturcoëfficient bei der dickeren Gasschicht regelmässig um 20 Proc. kleiner als bei der dünneren, ohne dass die Ursache dieser Abhängigkeit hinreichend aufgeklärt wäre. Man darf daher bezweifeln, ob der richtige Werth durch das Mittel aus den beiden Versuchsreihen dargestellt wird.

Bei einer Vergleichung der beobachteten Wärmeleitungsfähigkeiten mit den theoretischen Berechnungen ist zu beachten, dass die Theorie keinen Aufschluss darüber gibt, in welchem Verhältniss sich die moleculare und die intramoleculare Energie an der Wärmeleitung betheiligt. Man nahm an, dass dieses Verhältniss dasselbe sei, in welchem die beiden Energieen in dem im Wärmegleichgewicht befindlichen Gase stehen. Danach sollte der Werth des Quotienten $k/\eta c$ für alle Gase gleich gross sein, und zwar nach der Maxwell'schen Theorie $= 2,5$, nach der Clausius'schen zufolge der von Hrn. O. E. Meyer unter Berücksichtigung des Maxwell'schen Vertheilungsgesetzes ausgeführten Berechnung $= 1,53$. Die beobachteten Zahlen liegen zwischen den Werthen, welche diese beiden Berechnungen liefern. Zur Vervollkommnung der Theorie sind von Hrn. Boltzmann und von Hrn. O. E. Meyer Hypothesen über die Betheiligung der Atomenergie aufgestellt und mit deren Hülfe Werthe berechnet worden, welche mit den früheren Beobachtungen theilweise genügend übereinstimmen. Da indessen diese Hypothesen noch wenig gesichert erscheinen, so sehe ich von einer Vergleichung der danach berechneten Werthe mit meinen Zahlen ab, will aber umgekehrt den Werth des Verhältnisses $k/\eta c$ berechnen, welcher demselben nach meinen Beobachtungen bei 0^0 zukommt. Hierzu benutze ich die von Hrn. v. Obermayer gefundenen Reibungsconstanten, welche mit denen des Hrn. Schumann für Luft und Kohlensäure

1) Wasserstoff ist nur in der dickeren Schicht untersucht.

gut übereinstimmen, sowie die aus den Versuchen von Regnault, Hrn. E. Wiedemann und Hrn. Röntgen[1]) bekannten specifischen Wärmen bei constantem Volumen. Die folgende Zusammenstellung enthält ausserdem noch die auf Luft bezogenen relativen Leistungsfähigkeiten k', wie sie sich aus der Theorie (ohne Rücksicht auf die erwähnten Hypothesen) und aus meinen Beobachtungen ergeben.

	k_0	η_0	c_0	$k_0/\eta_0 c_0$	k' theor.	k' beob.
Luft	0,000 056 2	0,000 167 8	0,16902	1,982	1	1
Wasserstoff	0,000 410	0,000 086 1	2,461	1,935	7,47	7,30
Kohlensäure	0,000 032 7	0,000 138 3	0,14886	1,589	0,726	0,581

Es ergibt sich also auch aus meinen Beobachtungen, dass die Theorie einer Erweiterung bedarf. Doch dürfte es zur Zeit schwer sein, die Abänderung mit Sicherheit zu bestimmen. Für viele Gase ist ausser der Wärmeleitungsfähigkeit die Reibungsconstante oder die specifische Wärme bei constantem Volumen noch zu wenig genau bekannt, wie z. B. die Zahlen verschiedener Beobachter für die Reibungsconstante des Wasserstoffes noch erheblich voneinander abweichen. Da die zweiatomigen Gase Luft und Wasserstoff einen sehr viel grösseren Werth für $k/\eta c$ liefern, als 1,53, und da selbst für die dreiatomige Kohlensäure dieser Werth noch merklich grösser ist, halte ich für bewiesen, dass die Berechnung des Hrn. O. E. Meyer in ihrer jetzigen Form den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Denn der betreffende Werth wird sich voraussichtlich bei einem einatomigen Gas, bei dem die Wärmeleitung in der Fortpflanzung von nur progressiver Energie besteht, und daher die Theorie ohne weitere Hypothesen anwendbar sein müsste, noch grösser als für Luft oder Wasserstoff herausstellen.

Karlsruhe, März 1888.

---

1) Vgl. A. Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 321. 1878.

III. *Ueber den Einfluss der Dicke und Helligkeit der strahlenden Schicht auf das Aussehen des Spectrums; von A. Wüllner.*

---

1. Unter dem oben stehenden Titel veröffentlichte Hr. H. Ebert im ersten Hefte der Annalen dieses Jahres eine Notiz, in welcher er einen Versuch bespricht, welchen ich im 14. Bande der Annalen (Neue Folge) und im zweiten Bande der vierten Auflage meiner Experimentalphysik beschrieben und als Beweis dafür angeführt habe, dass lediglich durch Vermehrung der Dicke der strahlenden Schicht eines Gases ein Linienspectrum in ein schattirtes Bandenspectrum verwandelt werden kann. Der Versuch besteht im wesentlichen darin, dass ein doppelt T förmiges Rohr von überall gleicher 2 cm betragender lichter Weite hergestellt wurde, dessen Querbalken eine Länge von etwa 10 cm hatten, während das die Querröhren verbindende Rohr eine Länge von 26 cm besass. In die Enden der Querröhren werden Electroden eingefügt. Wurde das Rohr mit passend verdünnten Gasen gefüllt, so konnte man den Inductionsstrom an dem einen Ende des einen Querrohres eintreten und am anderen Ende des anderen Querrohres austreten lassen, sodass der Strom das Gas in der Hälfte der beiden Querröhren und dem 26 cm langen Verbindungsrohr zum Leuchten brachte. Indem man entweder ein Querrohr oder das Verbindungsrohr, letzteres so, dass die ganze 26 cm lange Schicht ihr Licht strahlen konnte, vor den Spalt eines Spectrometers brachte, konnte man das von einer 2 cm dicken Schicht des leuchtenden Gases gelieferte Spectrum mit dem von einer 26 cm langen Schicht gelieferten Spectrum vergleichen, während ein und derselbe Strom das Gas in der überall gleich weiten Röhre zum Leuchten brachte. Man konnte somit das Spectrum zweier Schichten von erheblich verschiedener Dicke aber gleicher Temperatur vergleichen. Ich zeigte, dass man bei Füllung des Rohres mit Kohlensäure unter 2—4 mm Druck als Spectrum der 2 cm dicken Schicht nur vier schmale Streifen erhält, die Beginne der vier hellsten Kohlebanden

mit den Wellenlängen 5,61 – 5,20 – 4,83, – 4,51 zehntausendstel Millimeter, als Spectrum der 26 cm langen leuchtenden Schicht ein sehr schön ausgebildetes Bandenspectrum, wie es die sehr viel heller leuchtenden capillaren Theile der Spectralröhren mit capillarem Zwischenstück zeigen.

Nach Beschreibung des Versuches fährt Hr. Ebert fort: „Es fragt sich, ob dieses Experiment, welches ich unter genau denselben Bedingungen und mit demselben Erfolge angestellt habe, uns wirklich der Uebergang eines linienartigen Spectrums in ein Bandenspectrum lediglich durch Vermehrung der Schichtdicke zeigt. Da das Absorptionsvermögen des Gases in dem Zustande, in den wir es überführen, wenn wir es zum Leuchten bringen, für die emittirten Strahlengattungen sicher nicht so gross ist, dass nicht auch das Licht derjenigen Schichten, welche tiefer liegen als 2 cm, durch die davor befindlichen zu uns dringen könnte, so ist es ganz unvermeidlich, mit der Dicke der strahlenden Schicht zugleich die Helligkeit zu steigern“.

Hr. Ebert sucht dann zu zeigen, dass es in der That die Vermehrung der Helligkeit sei, welche die Veränderung des Spectrums bewirke, dass somit mein Versuch kein Beweis für die Abhängigkeit des Aussehens eines Spectrums von der Dicke der leuchtenden Schicht sei.

Was Hr. Ebert mit dieser Notiz eigentlich beweisen, beziehungsweise, welche von mir ausgesprochene Ansicht er widerlegen will, ist mir durchaus unerfindlich, denn ich habe überall, wo ich über die Entwickelung der Spectra mich geäussert habe[1]), deutlich hervorgehoben, dass nach dem Kirchhoff'schen Satze die Menge des von den Gasen ausgesandten Lichtes, also die Helligkeit desselben es sei, welche mit der Dicke der strahlenden Schicht zunehme. Ist e das Emissionsvermögen eines vollkommen schwarzen Körpers für Licht irgend einer Wellenlänge bei irgend einer Temperatur, ist a das Absorptionsvermögen einer Schicht irgend einer Substanz, deren Dicke gleich Eins ist, und in

1) Man sehe u. a. in dem 2. Bde. der IV. Aufl. meines Lehrbuches der Experimentalphysik § 48 u. 49 insbesondere p. 285—288.

welcher die Dichtigkeit der Substanz gleich Eins ist, für die gleiche Wellenlänge und die gleiche Temperatur, so ist die Lichtmenge E dieser selben Wellenlänge, welche eine Schicht dieser Substanz von der Dicke d und der Dichtigkeit δ bei derselben Temperatur aussendet:

$$E = e\{1 - (1 - a)^{d\delta}\}.$$

Bei constantem Werthe von e, also bei constanter Temperatur nimmt für alle die Wellenlängen, für welche a von 0 und von 1 verschieden ist, die Menge des ausgesandten Lichtes mit der Dicke der Schicht zu, und zwar von der Menge $a \cdot e$, wenn wir von der Schicht mit der Dicke eins ausgehen bis zu e, wenn die Dicke der Schicht beziehungsweise das Product $d\delta$ unendlich gross wird.

Die zunehmende Dicke einer strahlenden Schicht bei constanter Temperatur bewirkt demnach für jede Wellenlänge, für welche a nicht Null oder Eins ist, qualitativ dasselbe wie steigende Temperatur, sie vermehrt die Helligkeit des von der strahlenden Schicht ausgesandten Lichtes.

Das von einer strahlenden Schicht überhaupt ausgesandte Licht ist dargestellt durch:

$$S = \Sigma e\{1 - (1 - a)^{d\delta}\},$$

wo das Summenzeichen sich auf alle Lichtwellen beziehen soll. Es wird somit durch Vermehrung der Schichtdicke die Gesammthelligkeit des ausgesandten Lichtes vermehrt, da für jede Welle, für welche a zwischen Null und Eins liegt, die Helligkeit zunimmt.

Hiernach muss das Spectrum der leuchtenden Gase in den Temperaturen, in welchen die Werthe von a klein sind, mit wachsender Dicke der Schicht nothwendig reichhaltiger werden, es sei denn, dass a in der That für die nicht bei dünner Schicht bereits sichtbaren Wellen absolut Null sei. Nehmen wir z. B. an, es sei im Spectrum der strahlenden Schicht die Grenze der Helligkeit, bei welcher das Vorhandensein der betreffenden Welle noch wahrgenommen werden kann, gleich 0,01 e. Bei einer leuchtenden Schicht, deren Dicke als Einheit angenommen werden soll, wären dann überhaupt nur jene Wellen sichtbar, für welche a zwischen 0,01 und 1 liegt. Wird die Schichtdicke, wie bei meinem Versuche, auf das

13fache vergrössert, so wird die Helligkeit aller derjenigen Wellen, für welche a zwischen 0,01 und 0,000 77 liegt, so gross, dass sie im Spectrum sichtbar werden; würde die Dicke auf das 100fache zunehmen, so werden alle Wellen sichtbar, deren Werth von a bis auf 0,0001 herabgeht.

Diese Folgerung aus dem Kirchhoff'schen Satze sollte mein Versuch zur Anschauung bringen und thut das, wie ja auch Hr. Ebert constatirte, in schönster Weise.

2. Zu der Notiz des Hrn. Ebert, soweit sie sich mit meinem Versuch beschäftigt, habe ich nichts weiter zu bemerken, es sei mir indess gestattet, noch einiges über das Leuchten der Gase überhaupt und speciell über das electrische Leuchten hinzuzufügen.

Die Helligkeit der electrisch leuchtenden Gase ist bei Anwendung capillarer Röhren erheblich grösser als in weiteren Röhren; das Spectrum ist indess wesentlich dasselbe, nur vielleicht noch reichhaltiger als in schon recht dicken Schichten des in weiten Röhren leuchtenden Gases. Es ist mir nicht zweifelhaft, dass die Ursache dieser grösseren Helligkeit wesentlich die gleiche ist wie die Vergrösserung der Dicke der strahlenden Schicht, nämlich die erheblich grössere Zahl von leuchtenden Molecülen im Querschnitt der capillaren Röhre gegenüber den im Querschnitt der weiten Röhre leuchtenden Molecülen.

Nach allen darüber vorliegenden Beobachtungen ist die Temperatur der in den Spectralröhren leuchtenden Gase eine keineswegs sehr hohe. Man hat ja deshalb das Leuchten der Gase im electrischen Strome als etwas ganz anders denn als eine Glüherscheinung aufgefasst, man hat das Leuchten ein phosphorisches genannt.

Ein vom Glühen verschiedenes Leuchten halte ich überhaupt nur bei dem durch absorbirtes Licht bewirkten Leuchten für vorhanden, also bei der Fluorescenz und Phosphorescenz im engeren Sinne des Wortes. Denn eine Lichtemission von seiten eines Körpers ist nur möglich, wenn die körperlichen Molecüle Schwingungen vollführen, welche die als Lichtwellen sich fortpflanzenden Aetherschwingungen hervor-

rufen, also mit den letzteren isochron sind. Ob das Schwingungen der Molecüle als solche sind, oder wie es Hr. v. Helmholtz in seiner Dispersionstheorie annimmt, Schwingungen der Atome im Molecül, in welchem schwere centrale Massen gewissermassen fest liegen, ist in der Sache einerlei.

Diese Schwingungen der körperlichen Molecüle werden erregt, einmal wenn Schwingungen des Aethers die Molecüle treffen, welche mit den Schwingungen der letzteren isochron sind; wir erhalten im allgemeinen Absorption des Lichtes, in einzelnen Fällen Fluorescenz und Phosphorescenz. Die Schwingungen werden ebenfalls erregt, wenn die Wärmebewegung eine gewisse lebendige Kraft erhalten hat, die Molecüle eine gewisse Temperatur erreicht haben, die wir die Glühtemperatur nennen. Bei den festen und flüssigen Körpern kann diese die Lichtaussendung bedingende schwingende Bewegung wegen des innigen Zusammenhanges der Molecüle nur eintreten, wenn die Wärmebewegung aller Molecüle eine so lebhafte geworden ist, dass sie der oben definirten Glühtemperatur entspricht. Es muss also der ganze Körper die Glühtemperatur haben. Eben deshalb glühen feste und flüssige Körper stets mit so grosser Intensität und senden wohl ausnahmslos alle die Wellenlängen aus, welche bei der betreffenden Temperatur ausgesandt werden können; sie liefern continuirliche Spectra wie ein schwarzer Körper, wenn auch vielleicht mit etwas anders vertheilter Helligkeit.

Bei den Gasen sind nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie die Verhältnisse andere; die Molecüle einer Gasmasse bewegen sich unabhängig voneinander mit erheblich verschiedener Geschwindigkeit, somit erfolgen die Stösse der Molecüle, durch welche bei hinreichender Stärke die lichterregenden Schwingungen entstehen, mit sehr verschiedener lebendiger Kraft. Es ist demnach keineswegs ausgeschlossen, ja selbst wahrscheinlich, dass bei allen Temperaturen einzelne Molecüle einer ausgedehnten Gasmasse derartig stark gegeneinander prallen, dass die den Molecülen möglichen lichterregenden Schwingungen entstehen, dass es somit für die Gase überhaupt keine bestimmte Glühtemperatur in dem für feste und flüssige Körper gültigen Sinne

gibt, das heisst also, dass bei einer gegebenen Gasmasse Bedingung der Lichtaussendung nicht eine bestimmte Temperatur der Gasmasse als solcher ist. Wir werden ein Gas leuchten sehen, wenn eine hinreichende Anzahl von Molecülen Stösse erhält, welche genügen, um die Molecüle in Schwingungen zu versetzen, sodass die fortgepflanzten Schwingungen eine hinreichend grosse Amplitude besitzen, um wahrgenommen zu werden.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen wird auch bei den Gasen das Leuchten beginnen, wenn die ganze Gasmasse eine bestimmte Temperatur besitzt, welche aber ganz erheblich höher sein kann, als die Glühtemperatur der festen und flüssigen Körper, da es immer nur eine geringe Zahl von Molecülen ist, welche bei letzterer lichterregende Schwingungen vollführen. Dafür sprechen auch die Beobachtungen des Hrn. Siemens über das Dunkelbleiben der Gase in Flammöfen bei Temperaturen von 1600 bis 2000° C.[1]) Es ist indess keineswegs unmöglich, dass, wenn hinreichend dicke und dichte Schichten eines Gases betrachtet werden, diese Lichtemission auch bei erheblich niedrigeren Temperaturen beobachtet werden kann. In hohen Temperaturen wird die Menge des ausgesandten Lichtes nicht allein zunehmen, weil die Zahl der leuchtenden Molecüle wächst, sondern weil auch durch die mit steigender Temperatur wachsende Lockerung der Molecüle dieselben schon bei schwächeren Stössen in leuchtende Schwingungen gerathen; es nimmt also das Absorptionsvermögen der Gase, die Grösse a unserer Gleichungen zu.

Wenn durch andere Kräfte in einer gegebenen Gasmasse eine hinreichende Anzahl von Molecülen in jene die Aussendung des Lichtes bedingende Bewegung versetzt wird, so kann eine Lichtaussendung eintreten, wenn auch die mittlere Temperatur der ganzen Gasmasse eine niedrige ist; den lichtaussendenden Gasmolecülen muss man aber nach der jetzigen Auffassung der Temperatur die Glühtemperatur zuschreiben. Die Temperatur der Gasmasse als solche ist eine niedrige, weil es nur eine kleine Zahl von Molecülen ist, welche die Glühtemperatur besitzt.

---

1) Siemens, Wied. Ann. 18. p. 311. 1883.

Derartige Kräfte können chemische sein; so wird das phosphorische Leuchten der vom Phosphor aufsteigenden Dämpfe eine Glüherscheinung einer beschränkten Anzahl von Molecülen sein, welche durch die Oxydation des Phosphors zum Glühen gebracht werden. Das leuchtende Gemisch von Phosphordampf und Luft kann dabei, weil es doch eine geringe Zahl von Molecülen ist, welche glüht, eine von derjenigen der Umgebung nicht merklich verschiedene Temperatur haben.

Ganz besonders kann eine solche partielle Glüherscheinung durch electrische Kräfte erregt werden. In dem electrischen Büschel einer Electrisirmaschine sind es immer nur wenige Molecüle, welche durch die electrischen Bewegungen in die Licht erregenden Schwingungen versetzt werden, deshalb ist das leuchtende Büschel kalt. Ganz das Gleiche findet in den Spectralröhren statt, auch dort ist die Zahl der Molecüle, welche durch die Entladung getroffen und auf die Glühtemperatur gebracht werden, eine relativ kleine. Die mittlere Temperatur der Gasmasse kann deshalb eine recht niedrige sein; das Gas leuchtet aber nicht bei dieser Temperatur, sondern das leuchtende Gas hat in der That die vielleicht sehr hohe Glühtemperatur, während die nicht von der Ladung getroffenen Molecüle kalt sind.

Dass in der That die electrische Entladung nicht alle Molecüle in den Spectralröhren, beziehungsweise in den capillaren Theil derselben auf die gleiche hohe Temperatur bringt, ergibt sich schon aus dem Verhalten gemischter Gase, wie ich es bei der Untersuchung der Spectra kohlehaltiger Gase beobachtet habe.[1]) Ich zeigte dort, dass in einem Gemische von Aethylen und Wasserstoff innerhalb weiter Druckgrenzen im Spectrum das Vorhandensein des Wasserstoffs gar nicht zu erkennen ist, dass ebenso in einem Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff das Spectrum keine Spur des Stickstoffs zeigt. Man kann allerdings darauf hinweisen, dass es sich bei dieser Beobachtung um verschiedene Gase handelt, während, wenn die Röhre nur ein Gas enthält, kein Grund da-

1) Wüllner, Pogg. Ann. **144.** p. 481. 1872.

für vorhanden sei, dass ein Molecül eher als das andere auf die Glühtemperatur gebracht würde. Die kinetische Gastheorie scheint mir jedoch einerseits einen solchen Unterschied in dem Verhalten eines Gases gegenüber einem Gemische kaum zu gestatten, andererseits führt gerade diese Theorie unmittelbar zu der Auffassung, dass es immer nur eine von der Stärke der Entladung abhängige beschränkte Zahl von Molecülen ist, welche zur Glühtemperatur gebracht werden. Die electrische Entladung vermehrt die lebendige Kraft der bewegten Molecüle in den Spectralröhren; ist die Entladung schwach, so kann sie nur jene Molecüle in die zur Glüherscheinung erforderliche Bewegung versetzen, welche nach dem Gesetze der Geschwindigkeitsvertheilung schon der, kurz ausgedrückt, Glühgeschwindigkeit nahe sind; je stärker die Entladung ist, um so mehr Molecüle des Gases, welche von der Glühgeschwindigkeit weiter und weiter entfernt sind, werden auf dieselbe gebracht. Der Strom durchsetzt hinreichend weite nicht zu lange Röhren bei passendem Drucke ohne jede Lichterscheinung, weil bei einer solchen Ausbreitung der electrischen Entladung kein Molecül auf die Glühtemperatur gebracht wird; in capillaren Röhren, in denen die Entladung im geringen Querschnitt erfolgen muss, werden vielleicht alle Molecüle, deren Geschwindigkeit bis nahe an die mittlere hinabgeht, in die Glühgeschwindigkeit versetzt. Es bedarf deshalb durchaus nicht einmal der Annahme, dass die Temperatur der wirklich leuchtenden Molecüle in capillaren Röhren eine erheblich höhere ist, als in weiteren, der ganz erheblich höhere Procentsatz der auf die Glühtemperatur gebrachten Molecüle kann schon bewirken, dass im Querschnitt der capillaren Röhre auch absolut mehr Molecüle Licht aussenden, als in den weiten, dass also das von der capillaren Schicht ausgesandte Licht heller ist, als das von dicken Schichten in weiten Röhren ausgesandte Licht. Ist es wesentlich diese Vermehrung der glühenden Molecüle, welche die grössere Helligkeit bewirkt, so müsste das Spectrum des von einer hinreichend dicken Gasschicht ausgesandten Lichtes bei gleicher Helligkeit dem der capillaren Röhren in allen Theilen wesentlich gleich sein; würde dagegen die Erhöhung der Temperatur der glühenden

Molecüle in den engen Röhren eine wesentliche Rolle spielen, so würde das nicht der Fall sein, es würde die Helligkeitsvertheilung im Spectrum der engen Röhre im allgemeinen eine andere sein, als in dem der tiefen Gasschicht eines weiteren Rohres.[1])

3. Hr. Ebert bemerkt am Schlusse seiner Notiz, dass meine Ableitung der Spectralerscheinungen glühender Gase aus dem Kirchhoff'schen Satze nicht bestehen könne gegenüber der Thatsache, dass in dem Spectrum der Sonnenfackeln und Protuberanzen die Wasserstofflinien ebenso scharf auftreten, wie in dem Spectrum der Geissler'schen Röhren, trotzdem es sich dort um viele Kilometer dicke Schichten handle; er schliesst, dass der Einfluss der Dicke, „der ja nach dem Kirchhoff'schen Satze zu erwarten ist,“ ein sehr minimaler sein muss. Weshalb die Uebereinstimmung in dem Auftreten der scharfen Wasserstofflinien im Spectrum der Protuberanzen und in dem der Spectralröhren einen solchen Schluss bedinge, sagt Hr. Ebert nicht. Diese Thatsache würde für meine Auffassung der Spectralerscheinungen nur dann eine Schwierigkeit bieten, wenn das Spectrum der Protuberanzen lediglich aus den wenigen hellen Linien des Wasserstoffs auf sonst ganz dunklem Grunde bestände. Denn das im Bandenspectrum des Wasserstoffs bei niedrigerer Temperatur auftretende Licht kann in den dicken Schichten des Wasserstoffs, dessen Dichtigkeit in den Protuberanzen allerdings wohl eine sehr geringe ist, nur unter gewissen Voraussetzungen ganz fehlen. Ich habe allerdings nieein Spectrum der Sonnenfackeln oder Protuberanzen zu sehen Gelegenheit gehabt; nach den mir bekannten Beschreibungen von Secchi, Young u. a. erscheinen in diesen Spectren die Linien des Wasserstoffs auf dem continuirlichen, zum Theil Fraunhofer'sche Linien zeigenden Spectrum als helle Linien. Secchi gibt in seinem Buche über die Sonne (deutsche Ausgabe, p. 470) an, dass man bei Protuberanzbeobachtungen den Spalt so einstellen

1) Mit dem im nächsten Paragraphen erwähnten langen Stickstoffrohr habe ich nur ganz geringe Verschiedenheiten zwischen dem Spectrum einer 1 m langen Schicht in einem 2 cm weiten Rohre und dem eines Spectralrohres gewöhnlicher Form gefunden.

könne, dass das Spectrum in der Nähe des Sonnenrandes die Wasserstofflinien dunkel zeige, daneben im Protuberanzspectrum hell und noch weiter vom Sonnenrand entfernt weder hell noch dunkel.

Die Beobachtungen in Geissler'schen Röhren von 2 cm Weite zeigen, dass das aus den vier Linien im sichtbaren Theile bestehende Spectrum des Wasserstoffs auftritt bei Funkenentladung, und zwar zunächst bei den schwächsten in Form von Funken durchgehenden Entladungen als ganz scharfe Linien, wie es auch die in den Bandenspectren der Gase auftretenden Linien sind, ja aus welcher wohl die Bandenspectra überhaupt zusammengesetzt sind. Je heller man die Bandenspectra macht, um so mehr erkennt man wenigstens, dass die Banden aus feinen, helleren und weniger hellen, mehr oder weniger dicht liegenden Linien zusammengesetzt sind, welche sich auch, wie ich mich überzeugt habe, durch Vermehrung der Schichtdicke nicht verbreitern. Ich habe ein wie das anfänglich beschriebene eingerichtete Spectralrohr, dessen langes Rohr eine Länge von 1 m hatte, mit Stickstoff gefüllt und damit ein Stickstoffbandenspectrum erhalten, welches ebenso hell war als das in capillaren Röhren auftretende, vielleicht noch heller als die der gewöhnlichen Stickstoffspectralröhren. Man konnte in dem Spectrum erkennen, dass auch die Felder im gelbrothen und gelbgrünen Theile des Stickstoffspectrums aus Linien zusammengesetzt sind, und konnte wenigstens an der weniger brechbaren Seite dieser Felder ganz scharfe helle Linien wahrnehmen.

Bekanntlich führt die Dispersionstheorie des Hrn. v. Helmholtz zu dem Satze, dass in solchen Medien, in welchen die Molecüle ihre mit dem Licht in Beziehung stehenden Schwingungen ohne Reibung vollführen, das Absorptionsvermögen nur für jene Wellen überhaupt von Null verschieden sein kann, welche denjenigen Schwingungen entsprechen, welche die körperlichen Molecüle infolge der vorhandenen elastischen Verhältnisse vollführen können, für jede andere Schwingung ist das Absorptionsvermögen absolut Null. [1]) Für solche

---

1) Man sehe u. a. meine Experimentalphysik IV. Aufl. 2. p. 311.

Schwingungen kann somit eine noch so grosse Vermehrung der strahlenden Schichtdicke nur den Erfolg haben, dass die Linien eine grössere Helligkeit annehmen, eine Verbreiterung derselben ist nicht möglich.

Die Schärfe der Wasserstofflinien in dem Spectrum der schwachen Funken führt zu dem Schlusse, dass dieselben wie die im Bandenspectrum vorhandenen Linien solchen Schwingungen ihre Entstehung verdanken, welche ohne Widerstand erfolgen, sie werden deshalb in dem Spectrum auch der dicksten Schichten nichts von ihrer Schärfe einbüssen. Würden wir im Stande sein, hinreichend dicke Schichten des Wasserstoffs auf jene Temperatur zu bringen, welche die von den schwachen Funken getroffene Molecülreihe annimmt; so müssten diese dasselbe Spectrum zeigen, welches wir meist bei den capillaren Spectralröhren sehen, in denen das positive Büschellicht durch eine schwache Funkenentladung eingeleitet wird, das Bandenspectrum und das Linienspectrum des Wasserstoffs. Dieses Spectrum zeigen uns die Protuberanzen in passender Entfernung von dem Sonnenrande, nur dass wegen der Vermischung mit anderem Lichte, dem der Corona und dem in der Atmosphäre reflectirten Sonnenlichte, die Schattirungen, welche das Bandenspectrum des Wasserstoffs zeigt, nicht sichtbar sind.

In weiterer Entfernung vom Sonnenrande zeigt nach Secchi das Spectrum der Protuberanzen die hellen Linien des Wasserstofflinienspectrums nicht mehr, es zeigt aber an dessen Stelle auch keine dunklen Linien. Es lässt sich das durchaus so auffassen, dass wir dort, soweit das Spectrum dem Wasserstoff angehört, das Bandenspectrum des Wasserstoffs vor uns haben, also das Spectrum, welches der niedrigeren Temperatur angehört, bei welcher noch keine Molecüle vorhanden sind, welche die den Linien H_α.. entsprechenden Schwingungen vollführen. Dass wir dort ebenfalls die Schattirungen des Bandenspectrums nicht sehen, hat seinen Grund wieder in der Mischung des Wasserstofflichtes mit dem der Corona und dem in der Atmosphäre reflectirten Sonnenlicht.

In der Nähe des Sonnenrandes und ebenso in den Sonnenfackeln zeigen sich die Linien des Wasserstofflinien-

spectrums verbreitert, sie zeigen sich so, wie wir das Spectrum in Wasserstoffspectralröhren sehen, wenn wir stärkere und stärkere Entladungen durch das Gas senden, wie wir sie erhalten, wenn wir dem Gase eine grössere und grössere Dichtigkeit geben. Man kann, wie ich im Jahre 1869 gezeigt habe, durch hinreichende Stärke der Entladung die Linien in helle Felder verwandeln, welche schliesslich zusammenwachsen und ein unschattirt continuirliches Spectrum geben, wie es glühende feste Körper liefern. Die Verbreiterung der Linien tritt bei der höheren Temperatur ein, und dem entspricht es eben, dass wir an der Sonne diese Verbreiterung der Linien in der Nähe des Sonnenrandes und in den Sonnenfackeln sehen.

4. Es ist früher gegen meine Auffassung der Spectralerscheinungen der Gase als ein Einwurf geltend gemacht, dass ich bei derselben eine Aenderung des Absorptionsvermögens und dadurch bedingt des Emissionsvermögens mit der Temperatur annehmen müsse. Ich habe diesen Einwurf als unberechtigt nachgewiesen, indem ich, abgesehen von anderweitig bekannten Erscheinungen, welche im allgemeinen eine Zunahme und damit eine Aenderung des Absorptionsvermögens beweisen, zeigte, dass man bei dem Stickstoff direct die Verschiebung der Maxima im Spectrum mit der Temperatur beobachten kann. Es scheint mir nun auch, dass man in Verfolgung eines von Hrn. Boltzmann in seiner Abhandlung über die Natur der Molecüle[1]) ausgesprochenen Gedankens die Aenderung des Absorptionsvermögens, beziehungsweise das Auftreten ganz neuer Linien in höherer Temperatur als durchaus wahrscheinlich, ja vielleicht als nothwendig erkennen kann. Hr. Boltzmann kommt in dieser Abhandlung zu folgendem Schlusse: „Das gesammte Aggregat, welches ein einzelnes Gasmolecül bildet, und welches sowohl aus ponderabeln Atomen als auch etwa damit verbundenen Aetheratomen bestehen kann, verhält sich wahrscheinlich bei seiner progressiven Bewegung und bei dem Zusammenstosse mit anderen Molecülen nahezu wie ein

1) Boltzmann, Wien. Ber. 74. p. 553. 1876.

fester Körper. Das Licht, welches die Molecüle ausstrahlen, hat wahrscheinlich seinen Grund in Erzitterungen, die den Moment des Zusammenstosses begleiten, und ist dem Schalle vergleichbar, welcher von Elfenbeinkugeln im Moment des Zusammenstosses ausgeht.“

Die Form der Molecüle muss je nach dem Verhältniss ihrer specifischen Wärmen eine verschiedene sein; die Molecüle der einatomigen Gase, für welche das Verhältniss der specifischen Wärmen 1,66 ist, verhalten sich wie elastische Kugeln; die Molecüle der zweiatomigen Gase, für welche das Verhältniss der specifischen Wärmen 1,4 ist, müssen aus mindestens zwei Aggregaten bestehen, wie sie das einatomige Molecül darstellt, sie müssen generell aus mehreren solchen Aggregaten zusammengesetzt sein, welche sich zu einem Rotationskörper geordnet haben. Die Gase, bei denen das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen 1,33 ist, müssen aus mehreren solchen Aggregaten zusammengesetzt sein, welche nicht die Form eines Rotationskörpers bilden. Sinkt das Verhältniss der specifischen Wärmen mit steigender Temperatur unter den Werth 1,33, so beweist das, dass die Verbindung der Einzelaggregate im Molecül gelockert wird, dass sie gegeneinander beweglich werden.

Hiernach sind im Molecül eine Anzahl ganz verschiedener Schwingungen möglich, welche bei verschieden starken Stössen, somit bei verschieden hohen Temperaturen eintreten und damit auch eine die andere modificiren können. Es sind Schwingungen der Aetheratome, der Körperatome in den Einzelaggregaten, welche den Molecülen der einatomigen Gase entsprechen, möglich und Schwingungen der Einzelaggregate im Molecül. In den niedrigeren Temperaturen sind das alles kurze Erzitterungen, in den höchsten Temperaturen werden die Schwingungen erheblicher, und da alle diese Bewegungen gleichzeitig stattfinden, so müssen die Theile des Molecüls wegen ihres inneren Zusammenhanges sich verhalten wie die Molecüle eines festen Körpers, sie müssen ein unschattirt continuirliches Spectrum liefern. In der That zeigen nach meinen und den Untersuchungen des Hrn. Cazin alle Gase, bei denen die Erscheinungen bis zu

hinreichend starken electrischen Entladungen verfolgt sind, in den höchsten Temperaturen ein continuirliches Spectrum, in welchem die Linien verschwinden, entweder indem dieselben sich ausbreiten wie bei dem Wasserstoff und zum Theil bei dem Sauerstoff, oder indem sie in dem hellen Hintergrunde gewissermassen versinken.

Welche Schwingungen bei den schwächsten Stössen zuerst merkbar werden, ob diejenigen der Aetheratome oder die der Körperatome in den Einzelaggregaten oder auch die der Einzelaggregate gegeneinander, ist schwer anzugeben.

Es liegt die Annahme nahe, dass es im allgemeinen zuerst etwa die Aetheratome sind, welche in zitternde Bewegung gerathen; dieser würde die grosse Zahl Linien entsprechen, welche das reichlich schattirte Bandenspectrum geben. Bei der geringen Masse der in Erzitterung gerathenen Atome kann das einzelne Molecül während seiner Erzitterung nur wenig lebendige Kraft abgeben, es bedarf deshalb immer Schichten ziemlicher Dicke, damit das Licht wahrnehmbar wird. Auch in dicken Schichten sind es zunächst immer nur relativ wenig Molecüle, welche in diese Erzitterung gerathen. In höherer Temperatur treten die Schwingungen der Körperatome hinzu; wegen der grösseren Masse der direct in Bewegung versetzten Atome geben diese Schwingungen mehr Licht aus, deshalb können wir diese Schwingungen schon wahrnehmen, wenn die von dem Funken getroffene Molecülreihe in dieselben versetzt wird, sie würden also die Linien des Funkenspectrums geben. Erst bei den stärksten Stössen gerathen im allgemeinen die Einzelaggregate in Schwingungen, und wenn so das ganze Molecül in allen seinen Theilen in Erschütterung geräth, entwickelt sich das continuirliche Spectrum. Dass unter Umständen einzelne Schwingungen der zweiten und dritten Art schon mit der ersteren zusammen auftreten können, ist keineswegs ausgeschlossen. Es sind in dem Falle aber die geringen, rasch vorübergehenden Erzitterungen, welche nur scharfe Linien geben können. Eine Verbreiterung der Linien, resp. das Continuirlichwerden des Spectrums kann erst eintreten, wenn die Schwingungen nicht mehr als freie statt-

finden, wenn sie bei ihrer Bewegung einen Widerstand zu überwinden haben.

Die Spectra z. B., welche uns der Wasserstoff liefert, würden sich in folgender Weise sehr einfach und ungezwungen ableiten lassen. Durch die schwächeren Stösse würden die Körper- und Aetheratome der Molecüle in Erzitterung versetzt, welche das reichhaltig schattirte Bandenspectrum des Wasserstoffs liefern. Bei einer gewissen hohen Temperatur sind die Stösse hinreichend, um auch die Einzelaggregate im Molecül als solche in zitternde Bewegung zu versetzen. Diese Erschütterungen liefern das Linienspectrum, dessen Linien erheblich heller sind, als die des ersten Spectrums, weil es unvergleichlich grössere Massen sind, welche durch diese Stösse in Bewegung versetzt werden. Während wir es auch hier zunächst, nach der Anschauung Boltzmann's, mit rasch vorübergehenden Erschütterungen zu thun haben, welche uns scharfe Linien bieten, gehen bei noch höheren Temperaturen infolge der immer stärker werdenden Stösse diese Erschütterungen in eigentliche Schwingungen über, welche unter einem der Reibung ähnlichen Widerstande stattfinden. Der Erfolg ist die Verbreiterung der hellen Linien, die Verwandlung derselben in helle Felder, welche allmählich zu dem continuirlichen Spectrum zusammenwachsen.

Eine allerdings wohl sehr schwer auszuführende experimentelle Prüfung dieser Auffassung würde durch Messung der specifischen Wärme der Gase möglich sein. Von denjenigen Temperaturen an, bei denen die Ausbreitung der hellen Linien, beziehungsweise das continuirliche Spectrum auftritt, müsste die specifische Wärme der Gase zunehmen, und das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen der Gase unter jenen Werth sinken, den er dem Bau der Molecüle entsprechend haben müsste.

Aachen, Mitte März 1888.

IV. *Einige Bemerkungen zur Theorie der Thermoströme; von H. Lorberg.*

Bekanntlich hat W. Thomson durch Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie auf einen Thermostrom folgende Gleichungen abgeleitet. Es sei ein Kreis aus zwei Metallen a und b gegeben, deren Löthstellen die absoluten Temperaturen T_1 und $T_2 > T_1$ haben, und in denen ein Thermostrom an der Löthstelle T_1 von b nach a geht; es bezeichne $\Pi(T)$ die an einer Contactstelle von der Temperatur T beim Uebergange der Electricitätseinheit von a nach b erzeugte Peltier'sche Wärme; ferner sei $\sigma_a dT$ die in dem Metall a von aussen aufgenommene Wärme, während die Electricitätseinheit von einem Punkte von der Temperatur T zu einem Punkte von der Temperatur $T + dT$ übergeht. Der Satz von Joule, dass die in einem geschlossenen Strome durch die Electricitätseinheit entwickelte galvanische Wärme gleich der electromotorischen Kraft E des Stromes ist, in Verbindung mit dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, wonach diese Wärmemenge gleich der ganzen an den Contactpunkten und im Inneren eines jeden Metalles aufgenommenen Wärme ist, liefert dann die Gleichung:

$$\text{(I)} \qquad E = \Pi(T_1) - \Pi(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_a - \sigma_b)\, dT,$$

und der zweite Hauptsatz:

$$(\alpha) \qquad \int \frac{dQ}{T} = 0$$ liefert die Gleichung:

$$\frac{\Pi(T_1)}{T_1} - \frac{\Pi(T_2)}{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_a - \sigma_b}{T}\, dT = 0,$$ woraus:

$$\text{(II)} \qquad \sigma_a - \sigma_b = \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T},$$

mittelst welcher Gleichung die Gl. (I) sich auch schreiben lässt:

$$(\text{I}_a) \qquad E = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi}{T}\, dT.$$

Ein Schritt über diese Resultate hinaus ist in neuester Zeit in zwei interessanten Abhandlungen von Duhem[1]) und von Lorentz[2]) unternommen worden; es scheint mir nicht ohne Interesse zu sein, die Uebereinstimmung beider Theorien nachzuweisen und einige mögliche Einwürfe zu besprechen, von denen einer von Budde[3]) gegen die Entwickelungen von Lorentz erhoben worden ist.

Duhem leitet die Gleichungen (I) und (II) aus der von ihm aufgestellten Theorie des thermodynamischen Potentials Φ ab; nach ihm[4]) ist die Energie eines mit einer Electricitätsmenge e geladenen Leiters von der Entropie S, der gewöhnlichen Energie U_0 und der electrostatischen Energie $W = \frac{1}{2} e V$:

(a) $$U = \Phi + TS = U_0 + W + (\vartheta + h) e.$$

Dabei sind ϑ und h zwei dem Leiter eigenthümliche, nur von seiner Natur, aber nicht von seiner Gestalt und Grösse abhängige Constanten; und zwar ist die Potentialdifferenz χ zweier im Contact und im electrostatischen Gleichgewicht befindlichen Metalle a und b, sowie die beim Uebergang der Electricitätseinheit von a nach b erzeugte Peltier'sche Wärme Π:

(1) $$\chi = V_a - V_b = \vartheta_b - \vartheta_a, \qquad \Pi = h_a - h_b.$$

Hiernach ist $e\, d(\vartheta + h) / dT$ die Erhöhung der Wärmecapacität des Metalles durch die Ladung; setzen wir also:

(2) $$\sigma = \frac{d(\vartheta + h)}{dT},$$

(3) $$q = \vartheta_a + h_a - (\vartheta_b + h_b) = \Pi - \chi,$$ also:

(3_a) $$\sigma_a - \sigma_b = \frac{dq}{dT},$$

so können wir σ als „die specifische Wärme der positiven Electricitätseinheit" bezeichnen; in einem Metalle a wird also beim Uebergang der Electricitätseinheit von einem Punkte von der Temperatur T zu einem Punkte von der Temperatur

1) Duhem, Ann. de l'éc. Norm. (3) **2.** 1885.

2) H. A. Lorentz, Arch. Néerl. **20.** p. 129. 1886.

3) Budde, Wied. Ann. **30.** p. 664. 1887.

4) Duhem, Le potentiel thermodynamique et ses applications. Paris 1886. p. 209 u. 222.

$T + dT$ eine Wärmemenge $\sigma_a dT$ verbraucht. Mittelst (3) und (3_a) gehen die Gleichungen (II) und (I) oder (I_a) über in:

(II_b) $\quad \Pi = T\frac{d\chi}{dT}, \qquad$ (I_b) $\quad E = \chi(T_1) - \chi(T_2)$.

Die Definition der Grösse σ in den Gleichungen (I) und (II) ist allerdings bei Duhem eine andere, auch stellt er keine Beziehung zwischen σ und den Constanten ϑ und h auf, mithin auch nicht die Gleichungen (2), (I_b), (II_b); er definirt nämlich, wenn in einem Metall ein Electricitätstheilchen de von einem Punkte von der Temperatur T zu einem Punkte von der Temperatur $T + dT$ übergeht, die Entropieänderung dS durch die Gleichung:

$$dS = \frac{\sigma}{T} dT de.$$

Nun kann man aber die Entropieänderung dS auch dadurch entstehend denken, dass de an seiner Stelle bleibt, und hier T um dT wächst; da dies eine umkehrbare Zustandsänderung ist, so ist die dabei aufgenommene Wärme $d(U - U_0) = TdS$, also nach Gl. (a):

$$\frac{d(\vartheta + h)}{dT} dT de = TdS = \sigma dT de,$$

woraus sich die Gl. (2) ergibt, und damit auch die Gl. (3) (3_a) (I_b) (II_b).

Lorentz setzt die Energie eines mit einer Electricitätsmenge e geladenen Metalles:

(b) $$U = U_0 + W + U',$$

mithin den Wärmeverbrauch in dem Metall beim Uebergange eines Electricitätstheilchens de von einem Punkte von der Temperatur T zu einem Punkte von der Temperatur $T + dT$:

$$\sigma dT de = \frac{d}{dT}\left(\frac{dU'}{de}\right) dT de,$$

was mit (a), (2) und (3_a) übereinstimmt, wenn man setzt:

(c) $$U' = e(\vartheta + h), \quad \text{mithin} \quad q = \frac{dU_a'}{de} - \frac{dU_b'}{de}.$$

Die Gl. (3) leitet Lorentz auf folgendem Wege ab. Es seien G_a und G_b zwei resp. aus den Metallen a und b bestehende Leiter von der Temperatur T, verbunden durch einen langen und dünnen, aus den Metallen a und b zusammengesetzten Draht, dessen Contactpunkt mit einem Wärme-

reservoir von der Temperatur T verbunden ist; dieselben befinden sich im electrostatischen Gleichgewicht und haben die Ladungen e_a und e_b und die Potentiale V_a und V_b. Durch eine mittelst äusserer Kräfte bewirkte Deformation wird die Capacität C_a von G_a um dC_a vergrössert, die von G_b um dC_b verkleinert, sodass $V_a dC_a = V_b dC_b = de$ ist; es geht dann die Electricitätsmenge de von G_b durch den Contact auf G_a über, sodass schliesslich die Potentiale wieder V_a und V_b sind; dabei wird aus dem Reservoir eine Wärmemenge dQ aufgenommen, und zwar am Contactpunkte, da bei Bewegung von Electricität innerhalb eines homogenen Leiters von constantem Potential und constanter Temperatur weder die electrostatische Energie W, noch der Theil U' der Gesammtenergie sich ändern kann; dQ muss also gleich der am Contactpunkt absorbirten Peltier'schen Wärme Πde sein. Nun ist $W_a = \frac{1}{2} e_a V_a$, $e_a = C_a V_a$, also, da bei der Aenderung von C_a V_a als constant betrachtet werden darf, die dabei verbrauchte Arbeit der äusseren Kräfte:

$$dA_a = \delta W_a = \tfrac{1}{2} d\left(\frac{e_a^2}{C_a}\right) = -\tfrac{1}{2}\frac{e_a^2}{C_a^2} dC_a = -\tfrac{1}{2} V_a^2 dC_a = -\tfrac{1}{2} V_a de,$$

ferner die Anderung der gesammten Energie nach (b):

$$dU_a = dW_a + \frac{dU_a'}{de} de = \tfrac{1}{2} V_a de + \frac{dU_a'}{de} de,$$

mithin die aufgenommene Wärme:

$$dQ_a = -dA_a + dU_a = \left(V_a + \frac{dU_a'}{de}\right) de, \qquad \text{also:}$$

$$\text{(d)} \qquad \Pi = V_a + \frac{dU_a'}{de} - \left(V_b + \frac{dU_b'}{de}\right) = \chi + q,$$

übereinstimmend mit Gl. (3). Da χ und Π von der Ladung, der Gestalt und Grösse der Leiter unabhängig, also blosse Functionen von T sind, so muss nach Gl. (d) dasselbe auch für q gelten, mithin auch für den auf ein einzelnes Metall bezüglichen Werth dU'/de, d. h. U' muss die Form $eF(T)$ haben, was nach Gl. (c) ebenfalls mit der Theorie von Duhem übereinstimmt.

Budde[1]) macht darauf aufmerksam, dass die bei diesem

1) Budde, l. c. p. 668.

Process vorkommenden Werthe von U' sich auf eine Oberflächenladung beziehen und daher wahrscheinlich von dem sich auf im Inneren der Leiter strömende Electricität beziehenden Werth verschieden seien, da „eine Oberflächenladung sicherlich nicht in dem Metalle, sondern in der aus der Luft adsorbirten Adhäsionshaut steckt, und daher der ihr entsprechende Werth von U' vorwiegend von diesem Isolator abhängt"; er unterscheidet daher die auf eine Oberflächenladung bezügliche Energie U_w' von der auf innere Electricität bezüglichen U_i'. Ich will diese Unterscheidung vorläufig beibehalten, obwohl sie sich später als wahrscheinlich unnöthig herausstellen wird. Setzen wir demnach:

$$\text{(e)} \qquad U'_{ia} - U'_{ib} = q_i, \qquad U'_{wa} - U'_{wb} = q_w,$$

und bezeichnen mit Π die in einem electrischen Strome beim Uebergange der Electricitätseinheit von b nach a an der Contactstelle absorbirte Peltier'sche Wärme, so gibt der Lorentz'sche Process statt (d):

$$\text{(f)} \qquad \Pi + q_w - q_i = \chi + q_w,$$

$$\text{wo:} \qquad q_w - q_i = \left(\frac{dU'_{wa}}{de} - \frac{dU'_{ia}}{de}\right) + \left(\frac{dU'_{ib}}{de} - \frac{dU'_{wb}}{de}\right)$$

die aufgenommene Wärme bezeichnet, wenn die Electricitätseinheit in a aus dem Inneren auf die Oberfläche und in b von der Oberfläche ins Innere geht; an Stelle der Gl. (3) tritt also:

$$(3_b) \qquad \Pi = \chi + q_i.$$

Ein weiteres Bedenken dagegen, ob dieser Werth von Π mit der in einem geschlossenen Strom absorbirten Peltier'schen Wärme identisch sei, könnte sich daran knüpfen, dass bei dem beschriebenen Lorentz'schen Process $\chi = V_a - V_b$ die Contact-Potentialdifferenz zweier in electrostatischem Gleichgewicht befindlichen Leiter bezeichnet, welche möglicherweise von der in einem Stromkreis am Contactpunkt stattfindenden Potentialdifferenz $V_a' - V_b'$ verschieden sein könnte; wäre dies der Fall, und denkt man sich, wie Lorentz thut, die zwei mit G_a und G_b verbundenen Drähte an einen Stromkreis, z. B. einen Thermokreis, auf beiden Seiten des Contact-

punktes (a, b) angelegt, so könnte man entweder, falls G_a und G_b die Gleichgewichtspotentiale V_a und V_b haben, aus dem Lorentz'schen Process nichts über den Werth von Π im Strom schliessen; oder wenn G_a und G_b die Potentiale V_a' und V_b' hätten, so würden sie nicht in electrostatischem Gleichgewicht sein, man könnte also nicht durch Aenderung der Capacitäten Electricität von G_b nach G_a hinübertreiben. Dieses Bedenken erscheint insofern berechtigt, als wir über die in einem Hydro- oder Thermostrom an den einzelnen Contacten herrschenden factischen Potentialdifferenzen aus der Beobachtung nichts wissen; in einem Hydrostrom ist bekanntlich die bei geschlossener oder offener Kette beobachtete electromotorische Kraft ganz unabhängig von den beim Contact je zweier Bestandtheile der Kette beobachteten Gleichgewichtspotentialdifferenzen — was sich auch aus der von Duhem aufgestellten Theorie der Hydroströme ergibt —; und bei einem Thermostrom lehrt uns die Gl. (I) oder (I^a) nichts über den Zusammenhang der electromotorischen Gesammtkraft mit den factischen Potentialdifferenzen an den Contactpunkten und über den Zusammenhang dieser mit den Gleichgewichtspotentialdifferenzen; dass die Grössen $\Pi\,(T_1)$ und $\Pi\,(T_2)$ nicht mit den letzteren identisch sind, ist durch die Beobachtung bewiesen. Nehmen wir aber die von Duhem[1]) aufgestellte Theorie des galvanischen Stromes an, so gibt uns diese über die obige Frage Aufschluss. Denken wir uns nämlich in einem geschlossenen Hydro- oder Thermostrom in zwei sich berührenden Metallen a und b zwei unendlich nahe Querschnitte 1 und 2 und bezeichnen mit V_1 und V_2 die hier wirklich stattfindenden Potentiale, so ist nach Duhem die beim Uebergang einer Electricitätseinheit von 1 nach 2 durch den Contact erzeugte nicht compensirte Arbeit oder Wärme $= V_1 + \vartheta_a - (V_2 + \vartheta_b)$; andererseits aber ist dieselbe gleich der in diesem Leiterstück durch die durchgehende Electricitätseinheit im Strom erzeugten galvanischen Wärme, also unendlich klein, mithin ist $V_1 - V_2 = \vartheta_b - \vartheta_a = \chi$, d. h. die factische Potentialdifferenz

1) Duhem, Le potentiel thermodynamique.

im Strom ist dieselbe, als wenn die zwei sich berührenden Metalle sich in electrischem Gleichgewicht befänden. Danach ist — mit der oben erwähnten Modification — der Lorentz'sche Schluss berechtigt, und Gl. (3_b) gibt die wirklich im Strom absorbirte Peltier'sche Wärme.

Lorentz vermeidet die Anwendung der Gl. (α) auf den Thermostrom, woraus wir oben die Gl. (II) abgeleitet haben, und zwar aus dem Grunde, weil die Gl. (α) sich nur auf einen reversiblen Process bezieht, während die im Thermostrom vorkommende Wärmeleitung ein irreversibler Process ist. Dieses Bedenken scheint mir nicht begründet. Denn die Wärmeproduction an den Contactstellen und die Thomson'sche Wärmeproduction ist ein reversibler Process, mithin auch die gesammte Wärmeabgabe nach aussen, wenn man, was zur Ableitung der Gl. (II) genügt, die Stromstärke als unendlich klein, mithin die irreversible, Joule'sche Wärmeproduction als ein unendlich Kleines zweiter Ordnung annimmt, und wenn man die Wärmeaufnahme an der warmen und die Wärmeabgabe an der kalten Contactstelle, welche zur Erhaltung constanter Temperaturen an diesen Stellen nöthig ist, vernachlässigt; dass neben diesem reversiblen Process noch ein irreversibler, nämlich Wärmeleitung, nebenher läuft, kann die Anwendbarkeit der Gl. (α) auf den ersteren Process nicht beeinträchtigen. Indessen gelangt Lorentz dadurch, dass er an Stelle des Thermostromes einen vollkommen reversiblen Kreisprocess setzt, zu einer — abgesehen von der oben besprochenen eventuellen Modification — meines Erachtens unanfechtbaren Gleichung, welche neben der Gl. (II) bestehen muss. Er betrachtet nämlich einen Thermokreis aus zwei Metallen a und b, deren Contactpunkte die Temperaturen T und $T + dT$ haben und mit zwei Wärmereservoiren von denselben Temperaturen verbunden sind; die zwei schon oben betrachteten „Uebertrager" G_a und G_b stehen mit zwei Gasmassen in Verbindung, durch deren Compression oder Dilatation ihre Temperatur adiabatisch geändert werden kann. Zuerst werden G_a und G_b, welche die Temperatur T haben, durch Drähte aus denselben Metallen mit zwei dem Contact T benachbarten Punkten verbunden und durch Aenderung ihrer Capacitäten

eine Electricitätsmenge de von G_b auf G_a hinübergetrieben, wobei die Uebertrager nach Gl. (d) eine Wärmemenge $\chi + q_w$ aus dem ersten Reservoir aufnehmen; dann werden die Uebertrager abgetrennt und ihre Temperatur adiabatisch auf $T + dT$ gebracht, wodurch zugleich ihre Potentiale die am zweiten Contact herrschenden Werthe annehmen; darauf werden sie mit dem zweiten Contact verbunden und durch Aenderung ihrer Capacitäten de wieder von G_a auf G_b getrieben; dann werden sie wieder abgetrennt und ihre ursprünglichen Temperaturen und Potentiale adiabatisch wieder hergestellt; schliesslich werden sie mit dem ersten Wärmereservoir verbunden und durch Druckänderung auch die ursprünglichen Volumina ihrer Gasmassen wieder hergestellt. Da die Uebertrager hierbei einen umkehrbaren Kreisprocess durchgemacht haben, so lässt sich die Gl. (α) anwenden; hinsichtlich der Ableitung verweise ich auf die Abhandlung, in welcher aber, da hier nur Oberflächenladungen vorkommen, überall U_w' statt U' zu setzen ist. Es ergibt sich so die Gl. (A) p. 150 der Lorentz'schen Abhandlung, nämlich $q = Td\chi/dT - \chi$, oder mit der erwähnten Modification.

$$q_w = T\frac{d\chi}{dT} - \chi. \tag{4}$$

Will man den obigen Nachweis, dass die Gleichgewichtspotentialdifferenz der Uebertrager mit der im Strom an den Contactstellen herrschenden Potentialdifferenz identisch ist, nicht gelten lassen, so muss man sich statt des Thermokreises ein Paar von Drähten a, b von der Temperatur T und ein davon isolirtes Paar aus denselben Metallen von der Temperatur $T + dT$ denken und auf dieses System den Lorentz'schen Process anwenden; man erhält dann wieder die Gl. (4), worin χ die Gleichgewichtspotentialdifferenz bezeichnet; bedeutet ferner $\Pi_w\, de$ die Wärme, welche an der Contactstelle zweier in electrischem Gleichgewicht befindlichen Metalle a und b erzeugt wird, wenn man durch Veränderung der Capacitäten oder durch einen Inductionsstrom, der in einem aus ihnen gebildeten geschlossenen Kreise erzeugt wird, eine Electricitätsmenge de von a nach b hinübertreibt, so erhält man nach Gl. (f) statt (3_b) die Gleichung:

(g) $$\Pi_w = \chi + q_w = T\frac{d\chi}{dT}.$$

Ueber einen Thermostrom lässt sich dann aus dem Lorentz'schen Process nichts über die Gleichungen (I) und (II) Hinausgehendes schliessen.

Nimmt man dagegen die im Thermostrom vorkommenden Potentialdifferenzen als identisch mit den Gleichgewichtspotentialdifferenzen an, so gilt die Gl. (3_b); ferner muss nach dem oben Bemerkten auch die Gl. (II) oder:

$$\frac{dq_i}{dT} = \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T}$$

gültig sein, welche mittelst (3_b) übergeht in:

$$q_i = T\frac{d\chi}{dT} - \chi,$$

woraus nach Gl. (4) folgt:

(5) $$q_w = q_i = q.$$

Unter der Voraussetzung also, dass die im Thermostrom an den Contactstellen stattfindenden Potentialdifferenzen mit den Gleichgewichtspotentialdifferenzen χ bei denselben Temperaturen identisch sind, lassen sich sämmtliche im Thermostrom vorkommende Grössen durch χ ausdrücken, indem sich die Gleichungen (I_a), (II), (3_b), (4) folgendermassen schreiben lassen:

(A) $$E = \chi(T_1) - \chi(T_2)$$ oder:

(A') $$E = \Pi(T_1) - \Pi(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_a - \sigma_b)\, dT = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi}{T}\, dT,$$

(B) $$\Pi = \chi + q = T\frac{d\chi}{dT}, \quad \text{wo} \quad q = \frac{dU_a'}{de} - \frac{dU_b'}{de},$$

(C) $$\sigma_a - \sigma_b = \frac{dq}{dT} = \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T} = T\frac{d^2\chi}{dT^2}.$$

Diese Gleichungen stimmen mit den oben aus der Theorie von Duhem abgeleiteten überein, ebenso mit den von Lorentz aufgestellten; nur haben wir hier die Gl. (A) aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet, während sie bei Lorentz als Hypothese erscheint. Ferner ist unter der obigen Voraussetzung nach Gl. (g) die an einem

Gleichgewichtscontact erzeugte Peltier'sche Wärme gleich der in einem Strom an dieser Contactstelle erzeugten.

Die Gl. (A) ist bekanntlich von Avenarius[1]) für solche Fälle, wo E als eine quadratische Function von T_1 und T_2 betrachtet werden kann, experimentell bestätigt worden. Aus dieser Gleichung aber zu schliessen, dass die electromotorische Kraft des Thermostromes nur an den Contactstellen ihren Sitz habe, wie Lorentz (p. 159) thut, scheint mir nicht völlig gerechtfertigt; denn dieser Schluss beruht auf der unbewiesenen Annahme, dass der einer einzelnen Contactstelle entsprechende Theil der electromotorischen Gesammtkraft gleich der daselbst herrschenden Potentialdifferenz sei; lässt man diese Annahme fallen, so könnte man mit demselben Recht aus der zweiten Form von E in Gl. (A′) schliessen, dass die electromotorische Kraft nur in den homogenen Theilen ihren Sitz habe, wie bekanntlich Kohlrausch annimmt, und aus der ersten, dass dieselbe theils an den Contactstellen, theils in den homogenen Theilen entspringe. Letztere Annahme macht bekanntlich Budde in seiner auch von Clausius adoptirten Theorie; er nimmt nämlich $\Pi(T_1)$ und $\Pi(T_2)$ als die electromotorischen Kräfte an den Contactstellen an, setzt aber in seiner letzten, oben erwähnten Abhandlung im Anschluss an die Gleichung $\Pi = \chi + q$ von Lorentz voraus, dass diese electromotorischen Kräfte keine blossen Potentialdifferenzen sind, also nicht aus rein electrischen Kräften entspringen; dann muss nothwendig der zweite Theil $\int_{T_1}^{T_2}(\sigma_a - \sigma_b)\,dT$ in Gl. (A′) eine in den homogenen Theilen wirksame electromotorische Kraft sein. Um diese zu erklären, setzt er $\Pi = T(\psi'_a - \psi'_b)$, welcher Ausdruck der Form nach mit Gl. (B) übereinstimmt; dann wird nach Gl. (C):

$$\sigma_a - \sigma_b = T\frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi}{T}\right) = T\left(\frac{d\psi_a}{dT} - \frac{d\psi_b}{dT}\right)dT,$$

also: $$E = \Pi(T_1) - \Pi(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} T\frac{d\psi_a}{dT}\,dT + \int_{T_2}^{T_1} T\frac{d\psi_b}{dT}\,dT,$$

1) Avenarius, Pogg. Ann. **122.** p. 193. 1864. Vgl. Wüllner, Physik. 3. Aufl. 4. p. 528.

und man kann nun $T d\psi_a / dT . dT$ als eine electromotorische Kraft von derselben Art wie Π ansehen, welche innerhalb des Metalles a zwischen zwei Querschnitten von verschiedener Temperatur infolge einer durch die Temperaturverschiedenheit hervorgerufenen Structurverschiedenheit wirkt. Allerdings erscheint aber die Annahme von Lorentz weit natürlicher; denn die in der angegebenen Weise modificirte Budde'sche Theorie bleibt die Erklärung dafür schuldig, weshalb die electromotorische Kraft an einem Gleichgewichtscontact $= \chi = V_a - V_b$ ist, dagegen an einem Contact im Thermostrome noch einen Zuwachs q erhält, oder weshalb die Peltier'sche Wärme Π, welche nach dem obigen in beiden Fällen $= \chi + q$ ist, im zweiten Falle gleich der am Contact wirkenden electromotorischen Kraft ist, im ersten dagegen nicht.

Die Gl. (5) oder $U_w' = U_i'$ ist zufolge der Gl. (f) identisch mit der Bedingung, dass in einem Leiter, auf welchem sich die Electricität im Gleichgewicht befindet, d. h. in einem Raume von constantem Potential, beim Uebergange eines Electricitätstheilchens aus dem Inneren auf die Oberfläche keine Arbeit geleistet wird. Dies lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass, sowie W die potentielle Energie der Ladung bezeichnet, U' derjenige Theil der kinetischen Energie der Electricität ist, welcher sich durch Uebertragung auf die Körpermolecüle in Energie der Wärmebewegung umsetzt; bewegt sich also ein Electricitätstheilchen in einem Raume von constantem Potential, so bleibt seine kinetische Energie ungeändert, mithin wahrscheinlich auch der in Wärmeenergie umsetzbare Theil derselben, also auch das für eine bestimmte Temperaturerhöhung von aussen zuzuführende Quantum von Wärmeenergie, mag nun das Electricitätstheilchen sich innerhalb des homogenen Theiles des Leiters bewegen oder nach der Ansicht von Budde auf eine gasförmige Oberflächenschicht übergehen.

Strassburg, im März 1888.

V. *Beiträge zur electromagnetischen Lichttheorie; von Franz Koláček.*

In zwei vor kurzem erschienenen Aufsätzen[1]) versuchte ich auf Grund der electromagnetischen Lichttheorie die Farbenzerstreuung unter Zuhülfenahme selbständiger electrischer Oscillationen in den ponderablen Molecülen zu erklären. Dieser Aufsatz behandelt in ähnlicher Weise die Doppelbrechung und das Reflexionsproblem.

Die Möglichkeit derartiger Eigenschwingungen setzt voraus, dass die Molecülmasse dïelectrisch polarisirbar sei; es lässt sich nachweisen, dass die daher stammenden dïelectrischen Polarisationsströme gegen die Leitungsströme selbst bei sehr guten Leitern und mässiger Dïelectricitätsconstante nicht verschwinden, wenn vorausgesetzt wird, dass die Eigenperiode der Schwingungen von der Ordnung der Lichtschwingungen oder noch kleiner sei. Sei beispielsweise K die Dielectricitätsconstante, k der Widerstand eines Würfels von der Kantenlänge eins auf Quecksilber als Einheit bezogen, ε der Widerstand desselben mit Quecksilber angefüllten Würfels, τ die Periode einer electromotorischen Kraft $X = \sin(2\pi/\tau)t$; dann ist das Verhältniss zwischen der Amplitude des Polarisationsstromes und jener des Leitungsstromes gegeben durch $Kk\varepsilon/2\tau$. Nun ist ε im electromagnetischen (cgs) Maasse gegeben durch $10^5/1{,}06$, im absoluten electrostatischen Maasse hingegen, in dem auch K ausgedrückt sein soll, durch $10^5 : 1{,}06\,(3 \,.\, 10^{10})^2$, sodass obiges Verhältniss in:

$$Kk : 1{,}06 \,.\, 6 \,.\, \lambda \,.\, 10^5$$

übergeht, wenn λ den Weg bedeutet, welchen das Licht im Vacuum während einer Schwingungsdauer zurücklegt. Bei gewöhnlichen Oscillationen von Condensatoren, deren 10000 bis 100 000 auf eine Secunde gehen, ist obiges Verhältniss bei mässigem K und k verschwindend; dagegen wird es selbst bei guten Leitern, etwa Quecksilber, dem $k = 1$ entspricht, endliche Werthe bei Werthen des λ erreichen, die von der Ord- 10^{-5} sind, also Lichtschwingungen entsprechen, und dies

1) Kolaček, Wied. Ann. **32.** p. 224 u. 429. 1887.

schon bei mässig grossen Werthen der Diëlectricitätsconstante K. Die Theorie zeigt, dass bei electrischen Oscillationen an Stelle der kinetischen Energie die electrostatische tritt, während der potentiellen Energie elastischer Deformationen die electrokinetische Energie entspricht. Absorption ist der Hauptsache nach Umsatz in Joule'sche Wärme.

Die Möglichkeit von Eigenschwingungen ist ferner an gewisse, an der Grenzfläche der schwingenden Massen zu erfüllende Bedingungen gebunden. Dieselben ergeben sich in unserem Falle leicht unter der Voraussetzung, dass die Molecüle in einem Medium enthalten sind, das weder diëlectrisch polarisirbar ist, noch Leitungsströme gestattet. Es liefert dann das Maxwell'sche Stromcontinuitätsprincip die einzige Bedingung, dass die Normalcomponente der totalen electrischen Strömung an der Oberfläche zu verschwinden habe. In einzelnen Fällen, wo es sich etwa um kugelförmige Molecüle handelt, lassen sich diese Eigenperioden durch den Radius, die Diëlectricitätsconstante und den specifiischen Widerstand ohne Mühe ausdrücken. Behufs Aufstellung allgemeiner optischer Theorien ist die Kenntniss der Molecülform und infolge dessen die Kenntniss des geometrischen Verlaufes der Strombahnen erlässlich; es genügt, zu wissen, dass die Strömungen periodisch sind. Wir können uns nämlich vorstellen, dass der Werth der electromotorischen Kraft an irgend einer Stelle bei vorausgesetzter Kenntniss der geometrischen Eigenschaften der den einzelnen Partialschwingungen entsprechenden Strombahnen durch n-Grössen φ_1, $\varphi_2 \dots \varphi_n$, die etwa den Amplituden der Partialschwingungen entsprechen, eindeutig bestimmt sei; wir setzen mithin die Existenz von n allgemeinen Lagrange'schen Coordinaten voraus, von der Eigenschaft, dass irgend eine electromotorische Kraft oder Strömung an irgend einer Stelle durch dieselben und gewisse, blos von der Ordnung der Partialschwingungen abhängige Functionen des Ortes eindeutig darstellbar wird. Der geometrische Charakter dieser allgemeinen Raumfunctionen soll nun erhalten bleiben, wenn das die Molecüle umgebende Medium ein polarisirbarer Aether ist. Wir denken dabei an ähnliche Vorgänge in der Akustik, wo z. B. unter

der Voraussetzung, dass sich die Schwingungen einer Saite durch die Fourier'sche Reihe, jene elastischen Kugeln durch Kugelfunction darstellen lassen, exacte Lösungen sich auch dann gewinnen lassen, wenn die tönenden Körper in Flüssigkeiten sich befinden.[1]) Geht nun durch den Aether eine Lichtwelle, so treten zu den allgemeinen Kraftcomponenten, die von den Stromschwankungen in den ponderablen Molecülen herrühren, noch unabhängig inducirende Wirkungen des Aethers als Erreger der Schwingungen hinzu. Umgekehrt äussern die Stromschwankungen in den Molecülen inducirende Wirkungen auf den Aether, die mit einer von Farbe und Schwingungsrichtung abhängigen Aenderung des Trägheitswiderstandes des Aethers parallelisirt werden könnten, wenn es gestattet wäre, die betreffenden Gleichungen vom mechanischen Standpunkte zu erklären. In dieser Weise wird Dispersion und Doppelbrechung erklärbar. Die aufgestellten Differentialgleichungen selbst besitzen mit jenen des Hrn. Ketteler eine gewisse äussere Aehnlichkeit.

Gegenüber der mechanischen Lichthypothese, welche den periodischen, die Lichtenergie charakterisirenden Lichtvector unmittelbar mit den Aetherexcursionen identificirt, ist die hier vertretene Theorie insofern im Nachtheile, als sie über mehrere solcher periodischen Vectoren verfügt. Man hat es im allgemeinen zu thun mit electromotorischen Kräften, die theils von Stromschwankungen im Aether, theils von jenen in den Molecülen herrühren, ebenso mit dem Totalwerthe derselben und den entsprechenden diëlectrischen Verschiebungen. Diese Vectoren sind nebstbei von magnetischen Kräften und den entsprechenden magnetischen Polarisationen begleitet. Bei isotropen Körpern ist der Gang der Dispersion das Hauptproblem, und um dieses zu lösen, genügt es, irgend einen der Vectoren mit dem Lichtvector zu identificiren, da die Amplituden derselben zu einander Verhältnisse besitzen, welche an eine Richtung nicht gebunden sind. In den zwei ersten Aufsätzen über diesen Gegenstand wurde die von den Stromschwankungen im Aether allein herrührende

1) Koláček, Wien. Ber. 87. p. 1147. 1883.

Kraft (oder diëlectrische Verschiebung) als Lichtvector aufgefasst, weil dieselbe bezüglich der räumlichen und zeitlichen Aenderungen Differentialgleichungen genügt, denen mit endlicher Geschwindigkeit fortgepflanzte Wellen als Integrale entsprechen; der von den Molecülen herrührende Antheil genügte hingegen der Laplace'schen Gleichung. Dies ist jedoch eine überflüssige Einschränkung, da sich die Totalwerthe der Kraft mit derselben Geschwindigkeit und in denselben Wellenebenen fortpflanzen, wie die Partialwerthe allein, trotzdem ein Summand den Differentialgleichungen nicht genügt. Es liegt in der Form der Gleichungen, dass zu dem ersten Partialwerthe, der sich fortgepflanzt hat, der zweite Theil, durch keine Fortpflanzung vermittelt, instantan hinzutritt. Lässt man nun den Lichtvector mit dem Totalwerthe der diëlectrischen Verschiebung zusammenfallen, so ergeben sich für durchsichtige Krystalle in aller Strenge Fresnel's Gleichungen, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Lage der optischen Axen von der Farbe abhängig wird. Die Discussion der für absorbirende Medien aufgestellten Gleichungen, die mit Rücksicht auf die verdienstvollen Arbeiten von Ketteler, Voigt, Lommel unterlassen wurde, ergibt Dichroismus und Polychroismus. Dieselbe Annahme über den Lichtvector ergibt im Problem der Reflexion die Fresnel'schen Gleichungen und dessen Definition der Polarisationsebene. Gleich consequent wäre jedoch die Annahme, dass der Lichtvector mit den magnetischen Verschiebungen zu identificiren sei. Dies deutet darauf hin, dass die Frage nach der Lage der Schwingungsrichtung zur Polarisationsebene in der electromagnetischen Lichttheorie keinen Sinn besitzt; diëlectrische Ströme und magnetische Kräfte sind eben gleichzeitig vorhanden. Deshalb wird man nach Belieben das Verhalten des einen oder des anderen Vectors bei Reflexion und Brechung getrennt untersuchen können, da der Zusammenhang ihrer Amplituden ein äusserst einfacher ist. Die exacte Durchführung der Doppelbrechungstheorie ergibt vom Standpunkte der Elasticitätshypothese Gesetze, die mit Fresnel übereinstimmen nur dann, wenn die Schwingungsrichtung in die Polarisationsebene hineinfällt. Das Re-

flexionsproblem selbst ist wieder nur dann einer Lösung zugänglich, wenn man an der Grenzfläche beider Aethermedien von den ponderablen Molecülen herrührende Kräfte annimmt, die bei dem Vorgange der Reflexion und Brechung keine Wellenarbeit leisten. Dies ist das berühmte Kirchhoff'sche Princip, das zu derselben Definition der Polarisationsebene führt, und dies auch in der dankenswerthen Verallgemeinerung von Voigt. Die analytisch elegante Lösung dieser Probleme legt es nahe, nicht die diëlectrische Verschiebung, sondern die magnetische Kraft und ihr Verhalten bei Reflexion und Brechung zu untersuchen unter Zugrundelegung von bereits aufgestellten Grenzbedingungen, welche vom Standpunkte der Electrodynamik unanfechtbar sind. Dies führt dann unmittelbar zu den Hauptgleichungen von Kirchhoff, Voigt und Drude, und insofern ist die nähere Ausführung des Problems für Metallreflexion etc. mit Rücksicht auf die Arbeiten von Voigt und Drude[1]) unterblieben. Es steht uns jedoch vollkommen frei, aus den Formeln die Fresnel'sche Definition der Polarisationsebene herauszulesen, wenn wir die diëlectrische Verschiebung mit den sogenannten Lichtschwingungen zusammenfallen lassen, weil die diëlectrische Verschiebung auf der magnetischen Kraft und Wellennormale immer senkrecht steht.

I. Um den Zusammenhang nicht zu stören, schicken wir folgenden leicht beweisbaren algebraischen Satz voraus. Es seien $\Phi_1\, \Phi_2 \dots \Phi_n$ n lineare Functionen von $\varphi_1\, \varphi_2 \dots \varphi_n$, ferner sei Ω eine quadratische Function derselben Grössen, und $\psi_1\, \psi_2 \dots \psi_n$ n lineare Functionen von der Eigenschaft, dass $\varphi_1 \psi_1 + \varphi_2 \psi_2 \dots \varphi_n \psi_n$ identisch Null ist. Dann ist $\Phi_m, m = 1 \dots n$, immer in der Form $\Phi_m = d\Omega / d\varphi_m + \psi_m$ darstellbar.

Von diesem Satze machen wir folgenden Gebrauch. Die auf ein beliebiges Coordinatensystem bezogenen Componenten der Leitungsströme $\bar{u}\ \bar{v}\ \bar{w}$ lassen sich als lineare Functionen der electromotorischen Kräfte $X\,Y\,Z$ in der Form darstellen:

---

1) Drude, Wied. Ann. **32.** p. 584. 1887.

$$\overline{u} = \frac{d\overline{\Omega}}{dX} + \varrho Y - \tau Z, \quad \overline{v} = \frac{d\overline{\Omega}}{dY} - \varrho X + \sigma Z,$$
$$\overline{w} = \frac{d\overline{\Omega}}{dZ} + \tau X - \sigma Y.$$

$\overline{\Omega}$ ist eine quadratische Function von XYZ, $\varrho\sigma\tau$ sind Constante, deren Vorhandensein Effecte von der Natur des Hall'schen Phaenomens bedingt.

Es sei ferner Ω dieselbe quadratische Function von $\dot{X} = dX/dt$, $\dot{Y}$, $\dot{Z}$, sodass:

$$(1_a)\left\{\begin{aligned} &\frac{d\overline{u}}{dt} = \frac{d\Omega}{d\dot{X}} + \varrho\dot{Y} - \tau\dot{Z}, \quad \frac{d\overline{v}}{dt} = \frac{d\Omega}{d\dot{Y}} + \sigma\dot{Z} - \varrho\dot{X}, \\ &\frac{d\overline{w}}{dt} = \frac{d\Omega}{d\dot{Z}} + \tau\dot{X} - \sigma\dot{Y}. \end{aligned}\right.$$

Die Componenten der diëlectrischen Polarisation sind gleichfalls lineare Functionen der Kräfte XYZ, doch dürfen die disymmetrischen Coëfficienten wie $\varrho\sigma\tau$ nicht vorkommen; widrigenfalls würde ein solcher Körper von Kugelform im homogenen electrostatischen Felde continuirliche Rotationen ausführen. Stellt man sich nämlich vor, dass durch den Act der Polarisation in einem Volumelemente Electricitäten entgegengesetzter Art an die Grenzflächen desselben getrieben werden, so lassen sich jene Schlüsse wiederholen, die auf dem Gebiete der magnetischen Induction zu ähnlichem Resultate[1]) führen. Es sei P eine quadratische Function der $\dot{X}\dot{Y}\dot{Z}$, dann gilt, wenn mit $u'v'w'$ die Verschiebungsströme bezeichnet werden, $\partial u'/\partial t = \partial/\partial t . dP/d\dot{X}$ etc.

Ist deshalb uvw der Totalstrom, so folgt durch Addition $u = u' + \overline{u}$:

$$(1) \qquad \frac{du}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\frac{dP}{d\dot{X}} + \frac{d\Omega}{d\dot{X}} + \varrho\dot{Y} - \tau\dot{Z} \quad \text{etc.}$$

Nun hängen nach Maxwell die Werthe uvw mit XYZ vermöge der Relationen zusammen[2]):

1) Maxwell, Electricity and Magn. **2.** p. 60.

2) Das zu Grunde liegende Maasssystem ist das electromagnetische, magnetische Induction ist unberücksichtigt geblieben mit Rücksicht auf die Untersuchungen des Hrn. Hertz über schnell verlaufende electrische Oscillationen.

$$4\pi\frac{du}{dt}=\varDelta X-\frac{dS}{dx},\quad S=\frac{dX}{dx}+\frac{dY}{dy}+\frac{dZ}{dz},\quad \varDelta=\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}\text{ etc.}$$

Mit Hülfe dieser und der Gleichungen (1) ergeben sich, wenn der Factor 4π in den Coëfficienten von Ω und P einbegriffen wird, die folgenden Hauptgleichungen:

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{dP}{d\dot{X}}\right)+\dfrac{d\Omega}{d\dot{X}}+\varrho\dot{Y}-\tau\dot{Z}=\varDelta X-\dfrac{dS}{dx}, \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{dP}{d\dot{Y}}\right)+\dfrac{d\Omega}{d\dot{Y}}+\sigma\dot{Z}-\varrho\dot{X}=\varDelta Y-\dfrac{dS}{dy}, \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{dP}{d\dot{Z}}\right)+\dfrac{d\Omega}{d\dot{Z}}+\tau\dot{X}-\sigma\dot{Y}=\varDelta Z-\dfrac{dS}{dz}. \end{cases}$$

Diese allgemein gültigen Gleichungen benutzen wir, um die electrischen Bewegungen in einem sich selbst überlassenen, in einem polarisationsfreien Aether befindlichen Molecülcomplex zu eruiren. An der Oberfläche der Molecüle hat die Normalcomponente Null zu sein. Dies soll zu der Lösung der Aufgabe führen, und der allgemeine Charakter der Lösung soll der sein, dass sich die Grössen XYZ unter Zuhülfenahme gewisser als bekannt vorausgesetzter Functionen des Ortes in eindeutiger Weise als Functionen von n allgemeinen Coordinaten $\varphi_1\,\varphi_2\,\varphi_n$, deren jeder nur von t abhängt, darstellen lassen sollen. Damit ergibt sich:

$$(3)\quad \begin{cases} \delta X=\Sigma\dfrac{dX}{d\varphi_n}\,\delta\varphi_n, & \dot{X}=\Sigma\dfrac{dX}{d\varphi_n}\,\dot{\varphi}_n, \\ \delta Y=\Sigma\dfrac{dY}{d\varphi_n}\,\delta\varphi_n, & \dot{Y}_n=\Sigma\dfrac{dY}{d\varphi_n}\,\dot{\varphi}_n, \\ \delta Z=\Sigma\dfrac{dZ}{d\varphi_n}\,\delta\varphi_n, & \dot{Z}_n=\Sigma\dfrac{dZ}{d\varphi_n}\,\dot{\varphi}_n, \end{cases}$$

und aus dem zweiten Tripel (3):

$$(4)\quad \frac{\partial\dot{X}}{d\dot{\varphi}_n}=\frac{dX}{d\varphi_n},\quad \frac{d\dot{Y}}{d\dot{\varphi}_n}=\frac{dY}{d\varphi_n},\quad \frac{d\dot{Z}}{d\dot{\varphi}_n}=\frac{dZ}{d\varphi_n}.$$

Wir multipliciren nun die Gleichungen in (2) der Folge nach mit δX, δY, δZ und addiren. Wir bekommen in dieser Operation zuerst einen Ausdruck:

$$J = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dP}{d\dot{X}}\right)\delta X + \frac{d}{dt}\left(\frac{dP}{d\dot{Y}}\right)\delta Y + \frac{d}{dt}\left(\frac{dP}{d\dot{Z}}\right)\delta Z$$
$$= \frac{d}{dt}\left[\delta X\frac{dP}{d\dot{X}} + \delta Y\frac{dP}{d\dot{Y}} + \delta Z\frac{dP}{d\dot{Z}}\right]$$
$$-\left[\delta\dot{X}\frac{dP}{d\dot{X}} + \delta\dot{Y}\frac{dP}{d\dot{Y}} + \delta\dot{Z}\frac{dP}{d\dot{Z}}\right].$$

Der erste Klammerausdruck rechts ist aber wegen (3) bis auf das Symbol $\partial/\partial t$ gegeben durch:

$$\Sigma\,\delta\varphi_n\left[\frac{dP}{d\dot{X}}\,\frac{dX}{d\varphi_n} + \frac{dP}{d\dot{X}}\,\frac{dY}{d\varphi_n} + \frac{dP}{d\dot{Z}}\,\frac{dZ}{d\varphi_n}\right]$$

oder wegen (4) durch:

$$\Sigma\,\delta\varphi_n\left[\frac{dP}{d\dot{X}}\,\frac{d\dot{X}}{d\dot{\varphi}_n} + \frac{dP}{d\dot{Y}}\,\frac{d\dot{Y}}{d\dot{\varphi}_n} + \frac{dP}{d\dot{Z}}\,\frac{d\dot{Z}}{d\dot{\varphi}_n}\right] = \Sigma\,\delta\varphi_n\frac{dP}{d\dot{\varphi}_n}.$$

Der zweite Klammerausdruck rechts ist δP, weil die quadratische Function $P\,(\dot{X}, \dot{Y}, \dot{Z})$ constante Coëfficienten besitzt, oder in allgemeinen Coordinaten:

$$\delta\dot{\varphi}_n\frac{dP}{d\dot{\varphi}_n} + \frac{dP}{d\varphi_n}\,\delta\varphi_n.$$

Der Ausdruck J geht deshalb über in:

$$\sum\left[\frac{\partial}{\partial t}\;\frac{\partial P}{d\dot{\varphi}_n} - \frac{dP}{d\varphi_n}\right]\delta\varphi_n.$$

Aehnlich ist:

$$\frac{d\Omega}{d\dot{X}}\,\delta X + \frac{d\Omega}{d\dot{Y}}\,\delta Y + \frac{d\Omega}{d\dot{Z}}\,\delta Z = \Sigma\,\delta\varphi_n\frac{d\Omega}{d\dot{\varphi}_n}.$$

Die Ausdrücke $(\varrho\dot{Y}-\tau\dot{Z})\delta X+(\sigma\dot{Z}-\varrho\dot{X})\delta Y+(\tau\dot{X}-\sigma\dot{Y})\delta Z$ gehen durch Substitution für δX, $\dot{X}$ etc. über in:

$$\Sigma\,[\varrho R_n + \sigma S_n + \tau T_n]\,\delta\varphi_n,$$

wobei die nach $\dot{\varphi}_1, \dot{\varphi}_2 \cdots \dot{\varphi}_n$ linearen Ausdrücke R_n, S_n, T_n den Bedingungen genügen:

$$R_1\dot{\varphi}_1 + R_2\dot{\varphi}_2 + \cdots R_n\dot{\varphi}_n \equiv 0,$$
$$S_1\dot{\varphi}_1 + S_2\dot{\varphi}_2 + \cdots S_n\dot{\varphi}_n \equiv 0,$$
$$T_1\dot{\varphi}_1 + T_2\dot{\varphi}_2 + \cdots T_n\dot{\varphi}_n \equiv 0.$$

Das Zeichen $\equiv 0$ bedeutet identisches Nullwerden.

Die Ausführung der oben angedeuteten Operation ergibt auf der linken Seite des Gleichheitszeichens:

$$(5)\quad \sum \delta\varphi_n\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dP}{d\dot{\varphi}_n}\right) - \frac{dP}{d\varphi_n} + \frac{d\Omega}{d\dot{\varphi}_n} + \varrho R_n + \sigma S_n + \tau T_n\right].$$

Rechts dagegen steht:

$$(6)\quad \left(\varDelta X - \frac{dS}{dx}\right)\delta X + \left(\varDelta Y - \frac{dS}{dy}\right)\delta Y + \left(\varDelta Z - \frac{dS}{dz}\right)\delta Z.$$

Die Formen (5) und (6) multiplicire man mit dem Volumdifferential des Molecüls $d\tau$, und integrire über einen bestimmten Molecülcomplex, etwa jenen, der sich in einer gegen eine Wellenlänge sehr kleinen Volumseinheit des optischen Mediums befinde. Die Grössen φ_n hängen nur von t ab; man kann demnach, wenn $H = \int \Omega\, d\tau$, $T = \int P\, d\tau$ zwei quadratische Functionen der $\dot{\varphi}_n$ mit von φ_n, $n = 1, 2 \ldots$, abhängigen Coëfficienten bezeichnen, schreiben:

$$(\mathrm{V})\quad \sum\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dT}{d\dot{\varphi}_n}\right) - \frac{dT}{d\varphi_n} + \frac{dH}{d\varphi_n} + \varrho R_n' + \sigma S_n' + \tau T_n'\right]\delta\varphi_n;$$

dabei ist $R_n' = \int R_n\, d\tau$ etc. gesetzt. Dieselbe Integration auf (6) angewendet, ergibt, wie sogleich nachgewiesen werden wird, $\Sigma\, \delta\varphi_n \cdot \Phi_n$, wobei $\Phi_n = dF(\varphi_1\, \varphi_2 \ldots \varphi_n)/d\varphi_n$ ist. Setzt man dieses Resultat dem in (V) gleich, so ergibt die lineare Unabhängigkeit der Variationen $\delta\varphi_1 \ldots \delta\varphi_n$ die Gleichungenreihe:

$$(\mathrm{VII})\quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dT}{d\dot{\varphi}_n}\right) - \frac{dT}{d\varphi_n} + \frac{dH}{d\dot{\varphi}_n} + \varrho R_n' + \sigma S_n' + \tau T_n' = \Phi_n;\ n = 1, 2 \ldots$$

Um den Ausspruch $\Phi_m = (dF/\partial\varphi_m)(\varphi_1\, \varphi_2 \cdots \varphi_n)$, $m = 1, 2 \ldots$ zu rechtfertigen, setze man in:

$$\Sigma\, \delta\varphi_n\, \Phi_n$$
$$= \int d\tau \left[\left(\varDelta X - \frac{dS}{dx}\right)\delta X + \left(\varDelta Y - \frac{dS}{dy}\right)\delta Y + \left(\varDelta Z - \frac{dS}{dz}\right)\delta Z\right]$$

vermöge einer Relation von Maxwell (in der $\alpha\beta\gamma$ die magnetischen Kraftcomponenten bedeuten, welche ihren Ursprung in den Strömen des Molecüls besitzen), und welche:

$$\dot{\alpha} = \frac{dY}{dz} - \frac{dZ}{\partial y} \quad \text{lautet, statt:} \quad \varDelta X - \frac{dS}{\partial x} \cdots \frac{d\dot{\gamma}}{dy} - \frac{d\dot{\beta}}{dz},$$

und bedenke, dass die Integration auch auf den intramolecularen Aether ausgedehnt werden kann, da in diesem die

magnetischen Kräfte den Bedingungen $(d\gamma/\partial y)-(d\beta/dz)=0$ etc. genügen. Dehnt man die Integration bis zu einer unendlich fernen Kugel aus, in welcher alle Kräfte Null sind, so ergibt sich:

$$\Sigma\delta\varphi_n\Phi_n=\int_{-\infty}^{\infty}d\tau\left[\left(\frac{d\dot\gamma}{\partial y}-\frac{d\dot\beta}{dz}\right)\delta X+\left(\frac{d\dot\alpha}{dz}-\frac{d\dot\gamma}{\partial x}\right)\delta Y+\left(\frac{d\dot\beta}{dz}-\frac{d\dot\alpha}{\partial y}\right)\delta Z\right].$$

Die Integration per partes ausgeführt, ergibt zuvörderst das Volumintegral:

$$\text{(VIII)}\begin{cases} -\int d\tau\left[\dot\alpha\,\delta\left(\frac{dY}{dz}-\frac{dZ}{\partial y}\right)+\cdots\right]=-\int d\tau\left[\dot\alpha\,\delta\,\dot\alpha+\cdots\right] \\ =-\delta\frac{1}{2}\int d\tau\left[\left(\frac{dY}{dz}-\frac{dZ}{dy}\right)^2+\left(\frac{dZ}{dx}-\frac{dX}{dz}\right)^2+\left(\frac{dX}{\partial y}-\frac{dY}{\partial x}\right)^2\right],\end{cases}$$

und dies reducirt sich nach Einführung der Werthe für X etc. offenbar auf:

$$+\,\delta F(\varphi_1,\varphi_2\ldots\varphi_n).$$

Das Flächenintegral auf der unendlich fernen Kugel ist Null, jenes an den Molecüloberflächen ist eine Summe von Differenzen, in denen Minuend und Subtrahend die Form besitzen:

$$\int\left[\delta X(\dot\gamma\cos ny-\dot\beta\cos nz)+\delta Y(\dot\alpha\cos nz-\dot\gamma\cos nx)\right.$$
$$\left.+\,\delta Z(\dot\beta\cos nx+\dot\alpha\cos ny)\right];$$

$\cos nx$, $\cos ny$, $\cos nz$ sind in Minuend und Subtrahend Richtungscosinuse derselben Oberflächennormale, nur gehören im Minuend die Grössen $\dot\alpha\,\dot\beta\,\dot\gamma\,\delta X\ldots$ Oberflächenpunkten im Molecül, während sie im Subtrahend solchen im Aether entsprechen.

Es seien λ_1, λ_2, λ_3 Richtungscosinuse einer Strecke der Eigenschaft:

$$\dot\gamma\cos ny-\dot\beta\cos nz=\dot\theta\,\lambda_1,$$
$$\dot\alpha\cos nz-\dot\gamma\cos nx=\dot\theta\,\lambda_2,$$
$$\dot\beta\cos nx-\dot\alpha\cos ny=\dot\theta\,\lambda_3.$$

Die Strecke fällt offenbar in die Molecüloberfläche. Quadrirt man und addirt diese drei Gleichungen, so ist bis auf das Differentiationssymbol $\partial/\partial t$ $\dot\theta$ ersichtlich dem in die Molecüloberfläche fallenden Antheil der magnetischen Kraft

gleich. Unsere Differenz ist also ein Unterschied zweier Glieder:

$$\int \dot{\theta}(\delta X.\lambda_1 + \delta Y.\lambda_2 + \delta Z.\lambda_3).$$

Nun lässt sich nachweisen[1]), dass bei eventuellen Discontinuitäten an einer Fläche die ihr parallele magnetische Kraftcomponente (hier $\dot{\theta}$), ebenso wie die gleichgemeinte electrische Kraftcomponente $X\lambda_1 + Y\lambda_2 + Z\lambda_3$, somit auch die virtuelle Aenderung $\delta X.\lambda_1 + \delta Y.\lambda_2 + \delta Z.\lambda_3$ continuirlich beim Durchtritte durch die Fläche bleiben muss. Aus diesem Grunde verschwinden die Oberflächenintegrale, und ist der Satz $\Sigma\,\delta\varphi_n.\Phi_n = \delta F(\varphi_1 \ldots \varphi_n)$ gerechtfertigt.

Wir werden von nun an die Coëfficienten $\varrho\,\sigma\,\tau$ in (VII) ausser Acht lassen. Ein genaueres Eingehen auf den Einfluss derselben würde zu Circularpolarisation, resp. elliptischer Doppelbrechung in durchsichtigen[2]) Medien führen, eventuell zur magnetischen Drehung der Polarisationsebene, wenn das Vorhandensein von $\varrho\,\sigma\,\tau$ an die Existenz eines Magnetfeldes gebunden ist. Es sollen hier nur symmetrische Medien in Betracht gezogen werden.

Sollen die sich selbst überlassenen Molecüle selbständige Eigenschwingungen ausführen, deren Periode von der Amplitude nicht abhängt, so muss $dT/d\varphi_n$, in welchem Quadrate des $\dot{\varphi}_n$ vorkommen, verschwinden, d. h. die Coëfficienten von T dürfen von $\varphi_1 \ldots \varphi_n$ nicht abhängen. Dies wird erreicht, wenn sich die Kräfte $X\,Y\,Z$ darstellen lassen wie:

$$X = \Sigma\varphi_n f_n,$$
$$Y = \Sigma\varphi_n g_n,$$
$$Z = \Sigma\varphi_n h_n,$$

wobei die Grössen $f_m\,g_m\,h_m$ nur von $x\,y\,z$ abhängen. Mit dieser Annahme wird auch F eine quadratische Function von $\varphi_1, \varphi_2 \ldots \varphi_n$. Diese den geometrischen Charakter der Partialschwingungen charakterisirenden Grössen haben nach Einführung der Werthe $X\,Y\,Z$ in (2) den Bedingungen zu genügen:

---

1) Koláček, Wied. Ann. **32.** p. 430. 1887.

2) In absorbirenden Medien besteht, selbst wenn sie symmetrisch sind, keine andere als elliptische Doppelbrechung.

$$
\text{(IX)} \begin{cases} \nu_n^2 \dfrac{dP}{df_n} + \nu_n \dfrac{d\Omega}{df_n} = \Delta f_n - \dfrac{d\sigma_n}{dx}, \\ \nu_n^2 \dfrac{dP}{dg_n} + \nu_n \dfrac{d\Omega}{dg_n} = \Delta g_n - \dfrac{d\sigma_n}{dy}, \\ \nu_n^2 \dfrac{dP}{dh_n} + \nu_n \dfrac{d\Omega}{dh_n} = \Delta h_n - \dfrac{d\sigma_n}{\partial z}, \qquad \sigma_n = \dfrac{df_n}{dx} + \dfrac{dg_n}{\partial y} + \dfrac{dh_n}{dz}. \end{cases}
$$

Es leuchtet dies ein, wenn man in (2) die particuläre Lösung:

$$X = \varphi_n f_n, \qquad Y = \varphi_n g_n, \qquad Z = \varphi_n h_n, \qquad \varphi_n = e^{\nu_n t}$$

einführt, und unter $P\Omega$ jene Functionen versteht, die entstehen, wenn in diese Functionen, die vordem mit den Argumenten $\dot{X}\dot{Y}\dot{Z}$ versehen waren, statt dieser Argumente $f_n g_n h_n$ eingeführt werden.

Es sollen noch Betrachtungen über die Coëfficienten von φ_n^2, φ_m^2, $\varphi_n \varphi_m$ im Ausdrucke F angestellt werden. Setzt man in:

$$F = -\tfrac{1}{2}\int d\tau \left[\left(\frac{dY}{dz} - \frac{dZ}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dZ}{dx} - \frac{dX}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{dX}{dy} - \frac{dY}{dx}\right)^2\right]$$

statt XYZ ihre Werthe $\Sigma f_n \varphi_n$, $\Sigma \varphi_n g_n$, $\Sigma \varphi_n h_n$ ein, so ist nach Ausführung der Integration der halbe Coëfficient von $\varphi_m \varphi_n$ in $+2F$ gegeben durch:

$$M_{nm} = -\int d\tau \left[f_m\left(\Delta f_n - \frac{d\sigma_n}{dx}\right) + g_m\left(\Delta g_n - \frac{d\sigma_n}{dy}\right) + h_m\left(\Delta h_n - \frac{d\sigma_n}{dz}\right)\right].$$

Die Integration bezieht sich laut (VIII) auf das ganze allerseits ins Unendliche ausgedehnte Medium. Mit Rücksicht auf (IX) folgt:

$$M_{nm} = -\int d\tau \left[\left(f_m \frac{dP}{df_n} + g_m \frac{dP}{dg_n} + h_m \frac{dP}{dh_n}\right)\nu_n^2 + \nu_n\left(f_m \frac{d\Omega}{df_n} + g_m \frac{d\Omega}{dg_n} + h_m \frac{d\Omega}{dh_n}\right)\right].$$

Man hätte aber auch schreiben können, wenn n und m vertauscht würden:

$$M_{nm} = -\int d\tau \left[\left(f_n \frac{dP}{df_m} + g_n \frac{dP}{dg_m} + h_n \frac{dP}{dh_m}\right)\nu_m^2 + \nu_m\left(f_n \frac{d\Omega}{df_m} + g_n \frac{d\Omega}{dg_m} + h_n \frac{d\Omega}{dh_m}\right)\right].$$

Dies gibt, wenn $A_{nm} B_{nm}$ Integrationsresultate bezeichnen:

$$\text{(X)} \quad M_{nm} = -(A_{nm} \nu_n^2 + \nu_n B_{nm}), \quad M_{nm} = -(A_{nm} \nu_m^2 + \nu_m B_{nm});$$

denn es ist:

$$f_n \frac{dP}{df_m} + \cdots = f_m \frac{dP}{df_n} + \cdots \quad \text{und} \quad f_n \frac{d\Omega}{df_m} + \cdots = f_m \frac{d\Omega}{df_n} + \cdots$$

Setzt man $n = m$. so ist:

$$M_{mm} = -(\nu_m^2 A_{mm} + \nu_m B_{mm}),$$

$$A_{mm} = \int d\tau\, 2 \, . P(f_m, g_m, h_m), \quad B_{mm} = 2 \int d\tau\, \Omega(f_m, g_m, h_m),$$

also ist der Coëfficient von φ_m^2 in $2F$ leicht auszudrücken.

Aus Gl. (X) folgt, wenn entweder das Medium durchsichtig ist, somit Ω und mit ihm B_{nm} entfällt, oder wenn die Functionen P und Ω proportionale Coëfficienten besitzen, sodass A_{nm} und B_{nm} nur um einen constanten von ν_n und ν_m unabhängigen Factor sich unterscheiden, $M_{nm} = 0$, da ν_n und ν_m nicht gleich sein sollen. Der letztere auf absorbirende Medien bezügliche Fall tritt ein, wenn das Molecülmaterial isotrop ist, oder wenn bei Anisotropie desselben die Hauptaxen der diëlectrischen Polarisation und Leitungsfähigkeit zusammenfallen. In diesem Falle ist F eine rein quadratische Function von $\varphi_1 \varphi_2 \ldots \varphi_n$. M_{nm} verschwindet aber auch, wenn diese beschränkenden Annahmen über die Constitution der Molecülmaterie nicht gemacht werden.

Die Functionen T und H enthalten nämlich zweimal $\frac{1}{2} n(n-1)$ doppelte Producte $\dot{\varphi}\ \dot{\varphi}_m$. Setzt man an Stelle der n Grössen $\varphi_1 \varphi_2 \ldots \varphi_n$ andere n Grössen $\psi_1 \psi_2 \ldots \psi_n$, die mit ihnen linear durch n^2 Coëfficienten verbunden sind, so reichen von ihnen $n(n-1)$ aus, um die doppelten Producte in T und H zum Verschwinden zu bringen. Man kann sich also ein φ-System denken, in welchem die Grösse T rein quadratisch ist. Zu Anfang des Abschnittes II wird gezeigt, dass dann die Gl. (11) oder:

$$\int d\tau \left(f_n \frac{dP}{df_m} + g_n \frac{dP}{dg_m} + h_m \frac{dP}{dh_m}\right) = 0$$

bestehen muss. Dies hat zur Folge:

$$M_{nm} = -\nu_n B_{nm} = -\nu_m B_{mn} \quad \text{oder} \quad B_{nm}(\nu_n - \nu_m) = 0.$$

Und dies führt zu $B_{nm} = 0$, somit auch zu $M_{nm} = 0$, solange v_n und v_m verschieden sind.

Wir setzen also:

$$2\,T = a_1\,\dot{\varphi}_1^{\,2} + a_2\,\dot{\varphi}_2^{\,2} + \cdots$$
$$2\,\Omega = b_1\,\dot{\varphi}_1^{\,2} + b_2\,\dot{\varphi}_2^{\,2} + \cdots$$
$$+\,2\,F = c_1\,\varphi_1^{\,2} + c_2\,\varphi_2^{\,2} + \cdots,$$

wobei die $+\,a, b$ und die $(-\,c)$ ihrer Bedeutung nach immer positiv sind. Dadurch reduciren sich die Gleichungen (10) auf:

(8) $$a_n\,\ddot{\varphi}_n + b_n\,\dot{\varphi}_n = c_n\,\varphi_n \quad \cdot \quad n = 1, 2 \cdots \; n \quad \cdots\cdot.$$

Die Grössen f, g, h, welche die geometrische Seite der Partialschwingungen zum Ausdruck bringen, sind durch die Differentialgleichungen (IX) definirt. Hat man $f_m\,g_m\,h_m$ diesen Gleichungen entsprechend bestimmt und setzt dieselben in die an der Oberfläche zu erfüllende Continuitätsbedingung ein, so ergibt sich die Gleichung zur Bestimmung von v_m selbst. Wir können uns also immer vorstellen, dass die Functionen $f_m\,g_m\,h_m$, als auch v_m bekannt seien, wiewohl es nur in den allereinfachsten Fällen (etwa bei kugelförmigen Molecülen) gelingen wird, die angedeutete Richtung thatsächlich auszuführen.

II. Es sollen nun aus der Thatsache, dass sich die Grösse:

$$T = \int d\tau\, P = \int d\tau\, [A_{11}\,\dot{X}^2 + A_{22}\,\dot{Y}^2 + 2\,A_{12}\,\dot{X}\,\dot{Y} + \cdot\cdot]$$

auf eine rein quadratische Function der $\dot{\varphi}_1\,\dot{\varphi}_2 \cdots$ reduciren lässt; Schlüsse gezogen werden.[1]) Setzt man hierin:

$$\dot{X} = \Sigma\,\dot{\varphi}_n\,f_n \qquad \dot{Y} = \Sigma\,\dot{\varphi}_n\,g_n \qquad Z = \Sigma\,\dot{\varphi}_n\,h_n$$

ein, so folgt:

$$T = \Sigma\,\dot{\varphi}_n^{\,2}\,a_n \;;\; a_n = \int d\tau\,[A_{11} f_n^{\,2} + A_{22}\,g_n^{\,2} + 2\,A_{12} f_n\,g_n + \cdots] \,.$$

Das Verschwinden der doppelten Producte $\dot{\varphi}_n\,\dot{\varphi}_m$ in T fordert für $m \lesssim n$:

(11) $$0 = \int d\tau\,[A_{11} f_n f_m + A_{22}\,g_n g_m + A_{12}(f_n g_m + f_m g_n) + \cdots] \,.$$

Mit Hülfe von (11) ergibt sich folgender Satz:

---

1) Bezüglich ähnlicher Schlüsse sehe man Rayleigh, Schall I, Uebersetzung von Neesen.

Lassen sich drei beliebige Functionen von xyz, die $\xi\eta\zeta$ heissen sollen, durch Reihen der Form:

$$(12) \quad \xi = \sum_{m=1}^{m=n} f_m \psi_m \quad \eta = \sum_{m=1}^{m=n} g_m \psi_m \quad \zeta = \sum_{m=1}^{m=n} \psi_m h_m \cdots$$

darstellen, so sind die von xyz unabhängigen Coëfficienten ψ_m in folgender Weise eindeutig bestimmbar. Man bilde den Ausdruck:

$$(13) \begin{cases} \int d\tau [\xi A_{11} f_m + \eta A_{22} g_m + \zeta A_{33} h_m + (\xi g_m + \eta f_m) A_{12} \cdots\cdot] \\ = \int d\tau \left[f_m A_{11} \sum_{n=1}^{n=n} f_n \psi_n + g_m A_{22} \sum_{n=1}^{n=n} g_n \psi_n + \cdots\cdot \right]. \end{cases}$$

Dann reducirt sich die rechte Seite desselben vermöge (11) auf:

$$\psi_m \int d\tau [A_{11} f_m^2 + A_{22} g_m^2 + 2 A_{12} f_m g_m \cdots\cdot \quad]$$
$$= \psi_m \int d\tau P(f_m, g_m h_m),$$

und weil die doppelte linke Seite mit:

$$\int d\tau \left[\xi \frac{dP}{df_m} + \eta \frac{dP}{dg_m} + \zeta \frac{dP}{dh_m} \right]$$

identisch ist, so folgt zur Bestimmung von ψ_m die Gleichung:

$$(14_a) \quad 2\psi_m \int d\tau P(f_m g_m h_m) = \int d\tau \left[\xi \cdot \frac{dP}{df_m} + \eta \frac{dP}{dg_m} + \zeta \frac{dP}{dh_m} \right].$$

Die Coëfficienten $A_{11}\,A_{12}$ sind durch die Lage der Coordinatenaxen gegen die Hauptaxen der electrostatischen Induction und den Werth der Hauptdiëlectricitätsconstanten leicht auszudrücken.

Dass die Gleichungen (12) bestehen, dass mithin beliebige Functionen der xyz in Reihen dieser Art sich verwandeln lassen, und dass diese Reihen für $n = \infty$ convergiren, ist noch zu beweisen. Die Sache verhält sich ganz ähnlich, wie mit den Entwickelungen in Fourier'sche Reihen. Wird die Möglichkeit vorausgesetzt, dass beliebige Functionen durch Fourier'sche Reihen darstellbar sind, so ist es gegenwärtig leicht, die Coëfficienten zu finden, und dies ist Fourier's Verdienst. Dass aber diese Entwickelung möglich sei, dass also die Fourier'sche Reihe thatsächlich jene Function ergibt, die bei Bildung der Coëfficienten benutzt wurde, hat

hier, wie auch bei den Kugelfunctionen, erst Dirichlet bewiesen. Um im vorliegenden Falle den Beweis zu führen, dass die Reihen $\Sigma \psi_m f_m$, $\Sigma \psi_m g_m$, $\Sigma \psi_n h_m$ thatsächlich gleich sind jenen Functionen, die bei Bildung der ψ_m benutzt wurden, müssen diese Reihen wirklich in anderer, directer Weise summirt werden, und dies ist eine Aufgabe, die ohne Zweifel noch schwieriger sein dürfte, als das von Dirichlet gelöste Problem. Vielleicht würde bei einem eventuellen Versuche dieses Beweises folgende Bemerkung von Nutzen sein. Ist der Werth der Reihen $\Sigma f_m \psi_m$ etc., respective $\xi_0 \eta_0 \psi_0$, die bei Bildung von ψ benutzte Function aber ζ, η, ξ, so ergibt sich sehr leicht die Relation:

$$\int d\tau \left[\frac{dP}{df_m}(\xi - \xi_0) + \frac{dP}{dg_m}(\eta - \eta_0) + \frac{dP}{df_m}(\zeta - \zeta_0)\right] = 0,$$
$$m = 1 \cdots - n.$$

Gelingt der Nachweis, dass letztere Gleichung nur Null ist für $\xi = \xi_0$, $\eta = \eta_0$, $\zeta = \zeta_0$, so ist die Möglichkeit der Enwickelung jeder Function $\xi \eta \zeta$ nachgewiesen.

Die Voraussetzung dieser Möglichkeit ist eine Hauptbedingung für die Richtigkeit aller im Nachfolgenden gezogenen Schlüsse. Doch ist diese Voraussetzung durchaus nicht absolut willkührlich. Man erinnere sich, dass die electrischen Bewegungen in den Molecülen erst dann eindeutig bestimmt sind, wenn sie beliebigen Anfangsbedingungen ($t = 0$) bezüglich der Werthe XYZ, sowie jener $\dot{X}\dot{Y}\dot{Z}$ Rechnung tragen. Hält man sich an die viel plausiblere Voraussetzung, dass durch die Annahmen $X = \Sigma \varphi_n f_n$ etc. alle möglichen particulären Lösungen erschöpft sind, so ergibt diese Annahme im Verein mit der Ueberzeugung, dass die Anfangszustände beliebig wählbar sind, den Satz, dass beliebige Functionen von XYZ durch die Reihen $\Sigma \varphi_n (t = 0) f_n$ darstellbar sein müssen. Aehnliche Schlüsse plausibler Natur sind es ja, auf Grund deren wir Bewegungen eines transversal schwingenden Stabes, solche von Klangplatten etc. durch die Anfangszustände ausdrücken, und in ähnlichem Sinne mögen die vorstehenden Erörterungen aufgefasst werden. Es sei noch ausdrücklich hervorgehoben, dass, wenn $\xi = \Sigma \varphi_n f_n$ etc. besteht, keineswegs Gleichungen bestehen müssen, die durch

Anwendung desselben Operationssymbols auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens gewonnen werden. Kann doch die Reihenentwickelung divergent werden; die Theorie der Fourier'schen Reihen bietet hierfür zahlreiche Belege.

III. In dem allgemeinsten Falle, wo Aether und Molecüle sich gegenseitig beeinflussen, hat man es mit einem Gleichungencomplexe zu thun, welcher für Molecüle und Aether nach dem Muster der Gleichungen (2) gebildet werden kann. Sind $X\,Y\,Z$ die Componenten der gesammten electromotorischen Kraft, so sind dieselben als Functionen von $x\,y\,z\,t$ so zu bestimmen, dass sie für die Molecüle, resp. den Aether folgenden sechs Gleichungen genügen:

$$(14)\quad \left.\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{dP}{d\dot X}\right) + \dfrac{d\Omega}{d\dot X} = \varDelta X - \dfrac{dS}{\partial x}, \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{dP}{d\dot Y}\right) + \dfrac{d\Omega}{d\dot Y} = \varDelta Y - \dfrac{dS}{\partial y}, \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{dP}{d\dot Z}\right) + \dfrac{d\Omega}{d\dot Z} = \varDelta Z - \dfrac{\partial S}{dz}, \end{cases}\right\}\text{(Molecüle).}$$

$$(15)\quad \left.\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{d\Pi}{d\dot X}\right) = \varDelta X - \dfrac{dS}{\partial x}, \quad \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{d\Pi}{d\dot Y}\right) = \varDelta Y - \dfrac{dS}{\partial y}, \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{d\Pi}{d\dot Z}\right) = \varDelta Z - \dfrac{dS}{\partial z}. \end{cases}\right\}\text{(Aether.)}$$

Π ist eine quadratische Function von $\dot X\,\dot Y\,\dot Z$ und reducirt sich für den Fall als das Coordinatensystem in die Diëlectricitätshauptaxen des Aethers gelegt wird auf $2\Pi = K_1 \dot X^2 + K_2 \dot Y^2 + K_3 \dot Z^2$.

Der thatsächliche Verlauf von $X\,Y\,Z$ im Aether ist selbstredend namentlich in der Nähe der Molecüle stark variabel, wir setzen deshalb an Stelle der wirklichen Vorgänge im Aether Mittelwerthe derselben, welche nach einem nicht näher zu erörternden Verfahren gewonnen werden, wenn man ein Volumenelement in Betracht zieht, das, wiewohl gegen eine Wellenlänge sehr klein, nichtsdestoweniger äusserst viele Molecüle umfasst. Nebenbei empfiehlt es sich, die electromotorischen Kraftcomponenten $X\,Y\,Z$ in zwei Bestandtheile zu trennen, deren erster $\xi\,\eta\,\zeta$ von den Stromschwankungen im Aether, deren zweiter $X'\,Y'\,Z'$ von solchen

in den Molecülen herstammt. Die ersteren Grössen, die im Aether den Bedingungsgleichungen $4\pi\, du/dt = \Delta\zeta - d\sigma/dx$ genügen, werden ausserhalb desselben, also in den Molecülen Gleichungen der Form $0 = \Delta\xi - d\sigma/dx$ genügen, wobei σ für $d\xi/dx + d\eta/dy + d\zeta/dz$ geschrieben ist. Aus eben demselben Grunde werden die Grössen $X'\ Y'\ Z'$ im Aether Gleichungen der Form $\Delta X' - d S'/dx = 0$ etc. genügen.

Wenden wir uns zuvörderst zu den für die Molecüle geltenden Formeln (14). Führt man rechts statt $X\,Y\,Z$ ihre Werthe $X' + \xi$, $Y' + \eta$, $Z' + \zeta$ ein, so verbleibt rechter Hand wegen $\Delta\xi - d\sigma/dx = 0$ nur $\Delta X' - d S'/dx$ etc.

Nun entwickele man $\xi\,\eta\,\zeta$ in die Reihen $\Sigma\,\psi_n f_n$, $\Sigma\,\psi_n g_n$, $\Sigma\,\psi_n h_n$ und desgleichen X' in $\Sigma\,\varphi_n f_n$ etc, so ist linker Hand in (14) für $X\,Y\,Z$ einzuführen: $X = \Sigma(\varphi_n + \psi_n) f_n$, $Y = \Sigma(\varphi_n + \psi_n) g_n$, $Z = \Sigma(\varphi_n + \psi_n) h_n$; rechts dagegen muss für $X'\ Y'\ Z'$ $\Sigma\,\varphi_n f_n\ \Sigma\,\varphi_n g_n\ \Sigma\,\varphi_n h_n$ eingesetzt werden. Dadurch gewinnt man aus den Formeln (14) in ähnlicher Weise wie früher die Gleichungen $a_n \ddot{\varphi}_n + b_n \dot{\varphi}_n = c_n \varphi_n$ jetzt:

$$(16) \quad a_n (\ddot{\varphi}_n + \ddot{\psi}_n) + b_n (\dot{\varphi}_n + \dot{\psi}_n) = c_n \varphi_n \qquad n = 1\,.\,.\,2\,.\,.\,.\,.\,.$$

Die Grössen ψ ergeben sich aus Formel (14_a) als lineare Functionen von ξ, η, ζ, da wir ξ, η, ζ in einem gegen die Wellenlänge kleinen Volumenelemente als constant voraussetzten.

Laut Formel (14_a) werden die Grössen ψ gewonnen durch Division zweier Raumintegrale, die über eine gewisse, nicht näher festgestellte Anzahl von Molecülen ausgedehnt wurden. Dass es auf die Zahl dieser Molecüle nicht ankommt, also ψ_n davon unabhängig ist, wird klar, wenn man erwägt, dass bei einer Integration über eine doppelte Anzahl von Molecülen sich Zähler und Nenner verdoppelt, vorausgesetzt, dass die Bewegungen im einfachen und doppelten Volumen vollkommen homogen sind. Wir wollen deshalb diejenigen Integrationen, welche bei der Bildung von $T\,\Omega\,F$ intervenirten, ausgedehnt denken über eine unendlich kleine Volumeneinheit, d. h. wir wollen für den Fall, als die Integration über jene Molecüle auszudehnen ist, die in dem Volumenelement

des Aethermolecülgemisches dV enthalten sind, das Resultat der Integration mit TdV, ΩdV, FdV bezeichnen.

Setzt man in (16) $\psi_n = \alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta$, so ergeben sich für die Molecüle die Differentialgleichungen:

$$(17) \qquad n = 1, 2 \dots n \qquad a_n \ddot{\varphi}_n + b_n \dot{\varphi}_n - c_n \varphi_n + \left(a_n \frac{d^2}{dt^2} + b_n \frac{d}{dt}\right)(\alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta) = 0.$$

Die Gleichungen für den Aether (15) gehen, wenn die Diëlectricitätshauptaxen des Aethers zu Coordinatenaxen gewählt werden, über in:

$$(18) \quad \begin{cases} K_1 \left(\frac{d^2 \xi}{dt^2} + \Sigma A_n \ddot{\varphi}_n\right) = \Delta \xi - \frac{d\sigma}{dx}, \\ K_2 \left(\frac{d^2 \eta}{dt^2} + \Sigma B_n \ddot{\varphi}_n\right) = \Delta \eta - \frac{d\sigma}{dy}, \\ K_3 \left(\frac{d^2 \zeta}{dt^2} + \Sigma C_n \ddot{\varphi}_n\right) = \Delta \zeta - \frac{d\sigma}{dz}, \quad \sigma = \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz}. \end{cases}$$

Denn linker Hand ist der Totalwerth der Kraftcomponenten XYZ zu ersetzen durch die vom Aether herrührenden Antheile ξ, η, ζ vermehrt um jene Antheile, welche von den Molecülen herrühren, und welche in ihrem Mittelwerthe lineare Functionen von $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_n$ sein müssen.

Die Gleichungen (17) und (18) genügen selbstverständlich dem Energieprincip, weil sie aus den electrodynamischen Gleichungen (2) abgeleitet wurden, welche nach passender Umformung den Satz ergeben, dass die in der Zeit dt erfolgende Abnahme der gesammten Energie in der Joule'schen Wärme zu suchen ist, welche während derselben Zeit entwickelt wurde.

Zwischen den Coëfficienten $\alpha_n \beta_n \gamma_n \; A_n B_n C_n \; n = 1.2 \dots$ ergeben sich noch Beziehungen. Die Art und Weise, wie nämlich bei gegebenen Stromschwankungen die in einem bestimmten Augenblicke vorhandenen inducirenden Kräfte räumlich vertheilt sind, ist davon unabhängig, ob das Medium leitend ist oder nicht, d. h. die Grössen $A_n B_n C_n \; \alpha_n \beta_n \gamma_n$ werden sich nicht ändern können, wenn wir die Molecüle uns als absolut isolirend denken und jene partiellen Strombahnen als vorgeschrieben vorstellen, die sich in Wirklichkeit von

selbst einfinden. Wir denken uns deshalb in (17) die Grössen b_n der Null gleichgesetzt.

Um die zwischen den $\alpha_n \beta_n \gamma_n$ $A_n B_n C_n$ bestehende Relation zu finden, multipliciren wir die drei Gleichungen in (18) folgeweise mit $\dot{\xi}, \dot{\eta}, \dot{\zeta}$, addiren; die Summe multipliciren wir mit dem Volumendifferential des intramolecularen Aethers und integriren über den gesammten intramolecularen Aether bis ins Unendliche, wo voraussetzungsgemäss keine electrische Bewegung statthaben soll. Von dem Resultate dieser Operation auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens lässt sich nachweisen, dass es ein vollständiges Zeitdifferential ist.

Bedeuten $\alpha \beta \gamma$ die Componenten der magnetischen Kraft, $F G H$ die Vectorpotentiale, deren negative Zeitdifferentialquotienten die electromotorische Kraft liefern, (hier stammen diese magnetischen Kräfte, Vectorpotentiale etc. nur von den Stromschwankungen des Aethers), so gilt nach Maxwell:

$$\alpha = \frac{dH}{dy} - \frac{dG}{dz},$$

also: $\dot{\alpha} = \frac{d\eta}{dz} - \frac{d\zeta}{dy} \qquad \dot{\beta} = \frac{d\zeta}{dx} - \frac{d\xi}{dz} \qquad \dot{\gamma} = \frac{d\xi}{dy} - \frac{d\eta}{dx};$

der Ausdruck $\Delta\xi - d\sigma/dx$ ist dann nichts anderes als $d\dot{\gamma}/\partial y - d\dot{\beta}/\partial z$, und das Integral rechter Hand geht über in:

$$J = \int dt \left[\left(\frac{d\dot{\gamma}}{dy} - \frac{d\dot{\beta}}{dz}\right)\dot{\xi} + \left(\frac{d\dot{\alpha}}{dz} - \frac{d\dot{\gamma}}{dx}\right)\dot{\eta} + \left(\frac{d\dot{\beta}}{dx} - \frac{d\dot{\alpha}}{dy}\right)\dot{\zeta} \right].$$

Der Werth von J bleibt ungeändert, wenn wir die Integration auch noch über die von der Integration unberührten Molecülräume ausdehnen. Denn ausserhalb des Aethers sind die von seinen Stromschwankungen herrührenden magnetischen Kraftcomponenten durch Differentialquotienten eines Massenpotentials darstellbar, somit:

$$\frac{d\dot{\gamma}}{\partial y} - \frac{d\dot{\beta}}{\partial z} = \Delta\xi - \frac{d\sigma}{dx} \text{ etc.}$$

der Null gleich. Die Integration per partes ergibt dann neben dem Volumenintegral:

$$L = -\int d\tau \left[\dot{\gamma}\left(\frac{d\dot{\xi}}{\partial y} - \frac{d\dot{\eta}}{\partial x}\right) + \dot{\alpha}\left(\frac{d\dot{\eta}}{dz} - \frac{d\dot{\zeta}}{dy}\right) + \dot{\beta}\left(\frac{d\dot{\zeta}}{dx} - \frac{d\dot{\xi}}{dz}\right) \right]$$

noch ein auf die unendlich ferne Oberfläche bezogenes, nach dem Obigen Null zu setzendes Oberflächenintegral, und auch

noch Differenzen von Oberflächenintegralen an der Oberfläche der Molecüle. Der Minuend einer dieser Differenzen ist:

$$\int ds \Big[\dot{\gamma} \, [\dot{\xi} \cos ny - \dot{\eta} \cos nx] \\ + \dot{\alpha} [\dot{\eta} \cos nz - \dot{\zeta} \cos ny] + \dot{\beta} [\dot{\zeta} \cos nx - \dot{\xi} \cos ny] \Big].$$

Die in ihm vorkommenden Werthe $\dot{\alpha}\ \dot{\beta}\ \dot{\gamma}\ \dot{\xi}\ \dot{\eta}\ \dot{\zeta}$ seien Werthe dieser Grössen knapp an der Oberfläche im Aether. Der Subtrahend hat genau dieselbe Form, nur bedeuten $\dot{\alpha}\ \dot{\beta}$ etc. Werthe knapp an der Oberfläche im Molecül. $\cos nx$, $\cos ny$, $\cos nz$ sind in beiden Fällen Richtungscosinuse derselben Oberflächennormale.

Wir setzen nun:

$$\dot{\xi} \cos ny - \dot{\eta} \cos nx = \dot{\theta} \cos \nu_1, \quad \dot{\eta} \cos nz - \dot{\zeta} \cos ny = \dot{\theta} \cos \lambda_1,$$
$$\dot{\zeta} \cos nx - \dot{\xi} \cos nz = \dot{\theta} \cos \mu_1 .$$

Quadrirt und addirt man, so ergibt sich $\dot{\theta}$ als d i e Componente der Resultirenden von $\dot{\xi}\ \dot{\eta}\ \dot{\zeta}$, welche in die Oberfläche des Molecüls fällt. Nebenbei ist $\lambda_1\ \mu_1\ \nu_1$ eine ebenfalls in die Oberfläche gehörige Richtung. Somit sind die Ausdrücke $\dot{\xi} \cos ny - \dot{\eta} \cos nx$ etc. Componenten der nach der Zeit differenzirten Kraft, und zwar einer solchen, die in die Oberfläche hineinfällt. An anderer Stelle[1]) ist nachgewiesen worden, dass die Componenten der Vectorpotentiale, resp. jene der magnetischen Kraft, welche an einer Discontinuitätsfläche in diese selbst hineinfällt, durch diese Fläche continuirlich hindurchgehen. Infolge dessen werden Minuend und Subtrahend, welche die Form:

$$\int \dot{\theta} (\dot{\alpha} \cos \lambda_1 + \dot{\beta} \cos \mu_1 + \dot{\gamma} \cos \nu_1) \, ds$$

annehmen, einander gleich. Setzt man nun noch für $(d\dot{\xi}/\partial y) - (\partial \dot{\eta}/dx)$ den Werth $\ddot{\gamma}$ ein, so reducirt sich das gesammte Resultat auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens auf:

$$L = -\tfrac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \int d\tau \, [\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2 + \dot{\gamma}^2].$$

Linkerhand die angedeutete Operation ausführend, können wir mit Rücksicht darauf, dass $\xi\ \eta\ \zeta$ in einem viele Molecüle

1) Koláček, Wied. Ann. 32. p. 430. 1887.

umfassenden Volumenelement des Aethermolecülgemenges dV als constant betrachtet werden kann, statt des Volumendifferentials des intramolecularen Aethers $d\tau$ auch $dV.\varepsilon$ schreiben, wenn im Volumenelement dV der Aether den Raum εdV einnimmt. So folgt nach Ausführung der oben angedeuteten Operation:

$$(19)\left\{\begin{aligned} &\int \varepsilon dV\left[K_1\frac{d^2\xi}{\partial t^2}\frac{d\xi}{dt}+K_2\frac{d^2\eta}{dt^2}\frac{d\eta}{\partial t}+K_3\frac{d^2\zeta}{dt^2}\frac{d\zeta}{\partial t}\right]\\ &+\tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\int d\tau\,[\dot\alpha^2+\dot\beta^2+\dot\gamma^2]+\int\varepsilon dV\,[K_1(A_1\ddot\varphi_1+A_2\ddot\varphi_2+\cdots)\dot\xi\\ &+K_2\,(B_1\ddot\varphi_1+B_2\ddot\varphi_2-\cdots)\dot\eta+K_3\,(C_1\ddot\varphi_1+C_2\ddot\varphi_2\cdots)\,\dot\xi]=0.\end{aligned}\right.$$

Aus Gl. (17) folgt, wenn man mit $\dot\varphi_n$ multiplicirt, alle so entstehenden Gleichungen addirt, mit dV die Summe multiplicirt und über den ganzen, Aether und Molecüle umfassenden Raum integrirt:

$$(20)\quad \int dV\left[\sum a_n\ddot\varphi_n\dot\varphi_n+c_n\varphi_n\dot\varphi_n+a_n(\alpha_n\ddot\xi+\beta_n\ddot\eta+\gamma_n\ddot\zeta)\,\dot\varphi_n\right]=0.$$

Durch Addition von (19) und (20) gewinnen wir das Resultat, dass der Ausdruck:

$$\begin{aligned}\int dV\Big[&\sum a_n(\alpha_n\ddot\xi+\beta_n\ddot\eta+\gamma_n\ddot\zeta)\,\dot\varphi_n\\ &+\varepsilon K_1\,\dot\xi\,\Sigma\,(A_n\ddot\varphi_n)+\varepsilon K_2\,\dot\eta\,\Sigma\,(B_n\ddot\varphi_n)+\dot\zeta\,\varepsilon K_3\,\Sigma\,C_n\ddot\varphi_n\Big]\end{aligned}$$

ein Differentialquotient nach t sein soll, welcher Bedingung genügt wird durch $a_n\alpha_n : K_1 A_n = a_n\beta_n : K_2 B_n = a_n\gamma_n = K_3 C_n$; damit ergeben sich folgende definitive Differentialgleichungen:

$$(21)\left\{\begin{aligned} &K_1\,\ddot\xi+\sum_{n=1}^{n=n}\ddot\varphi_n\alpha_n h_n=\Delta\xi-\frac{d\sigma}{dx},\\ &K_2\,\ddot\eta+\sum_{n=1}^{n=n}\ddot\varphi_n\beta_n h_n=\Delta\eta-\frac{d\sigma}{\partial y},\\ &K_3\,\ddot\zeta+\sum_{n=1}^{n=n}\ddot\varphi_n\gamma_n h_n=\Delta\zeta-\frac{d\sigma}{dz},\quad \sigma=\frac{d\xi}{\partial x}+\frac{\partial\eta}{\partial y}+\frac{d\zeta}{\partial z}\end{aligned}\right\}\text{Aether.}$$

$$(22)\left\{\begin{aligned} &a_n\ddot\varphi_n+b_n\dot\varphi_n+c_n\varphi_n+\left(a_n\frac{\partial^2}{\partial t^2}+b_n\frac{\partial}{\partial t}\right)(\alpha_n\xi+\beta_n\eta+\gamma_n\zeta)=0,\\ &\qquad n=1,2\ldots\text{(Molecüle).}\end{aligned}\right.$$

Für $+c_n$ haben wir bequemlichkeitshalber $-c_n$ geschrieben, h_n ist eine von der Ordnungszahl n abhängige Constante.

IV. Als Integrale von (21) und (22) nehmen wir, unter $\alpha\beta\gamma$ l, m, n, Φ_n complexe Grössen verstehend, und $H = \nu t + \nu\delta(lx + my + nz)$ setzend an:

$$\xi = \alpha e^H, \quad \eta = \beta e^H, \quad \zeta = \gamma e^H, \quad \varphi_n = \Phi_n e^H.$$

Dabei ist $\nu = (2\pi/\tau)\sqrt{-1}$, τ die Schwingungsdauer, t die Zeit, δ eine dem Sinne nach noch festzustellende Constante. Die Substitution in (21) und (22) ergibt:

$$(K_1\alpha + \Sigma\alpha_n h_n \Phi_n) = \alpha\delta^2(l^2 + m^2 + n^2) - \delta^2 l\ (l\alpha + m\beta + n\gamma),$$
$$(K_2\beta + \Sigma\beta_n h_n \Phi_n) = \beta\delta^2(l^2 + m^2 + n^2) - \delta^2 m(l\alpha + m\beta + n\gamma),$$
$$(K_3\gamma + \Sigma\gamma_n h_n \Phi_n) = \gamma\delta^2(l^2 + m^2 + n^2) - \delta^2 n\ (l\alpha + m\beta + n\gamma),$$
$$\Phi_n(a_n\nu^2 + b_n\nu + c_n) + (a_n\nu^2 + b_n\nu)(\alpha_n\alpha + \beta_n\beta + \gamma_n\gamma) = 0$$

oder: $\Omega_n = -\dfrac{a_n\nu^2 + b_n\nu}{a_n\nu^2 + b_n\nu + c_n}$ gesetzt $\Phi_n = \Omega_n(\alpha_n\alpha + \beta_n\beta + \gamma_n\gamma)$

Durch Substitution für Φ_n:

$$K_1\alpha + \Sigma\alpha_n h_n\Omega_n(\alpha_n\alpha + \beta_n\beta + \gamma_n\gamma) = \alpha\delta^2(l^2 + m^2 + n^2) - \delta^2 l\ (l\alpha + m\beta + n\gamma),$$
$$K_2\beta + \Sigma\beta_n h_n\Omega_n(\alpha_n\alpha + \beta_n\beta + \gamma_n\gamma) = \beta\delta^2(l^2 + m^2 + n^2) - \delta^2 m(l\alpha + m\beta + n\gamma),$$
$$K_3\gamma + \Sigma\gamma_n h_n\Omega_n(\alpha_n\alpha + \beta_n\beta + \gamma_n\gamma) = \gamma\delta^2(l^2 + m^2 + n^2) - \delta^2 n\ (l\alpha + m\beta + n\gamma).$$

Es sei ferner:

$$2F_0 = \Sigma h_n\Omega_n(\alpha_n\alpha + \beta_n\beta + \gamma_n\gamma)^2,$$
$$2G_0 = K_1\alpha^2 + K_2\beta^2 + K_3\gamma^2,$$

ferner $S = F_0 + G_0$ eine quadratische Function von $\alpha\beta\gamma$ mit Coëfficienten, die von ν abhängig sind.

In dieser Weise ergeben sich die drei Hauptgleichungen:

$$(23)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial S}{d\alpha} = \alpha(l^2 + m^2 + n^2)\delta^2 - \delta^2 l\ (l\alpha + m\beta + n\gamma), \\ \dfrac{dS}{d\beta} = \beta(l^2 + m^2 + n^2)\delta^2 - \delta^2 m(l\alpha + m\beta + n\gamma), \\ \dfrac{dS}{d\gamma} = \gamma(l^2 + m^2 + n^2)\delta^2 - \delta^2 n\ (l\alpha + m\beta - n\gamma). \end{cases}$$

Behufs weiterer Entwickelungen sollen zuvörderst die vollkommen durchsichtigen Krystalle behandelt werden. In

diesem Falle ist $b_n = 0$ zu setzen, $\alpha\beta\gamma$ seien reell, desgleichen $l\,m\,n$. Die Werthe ξ, η, ζ sind dann:

$$\xi = \alpha \cos\left[\frac{2\pi}{\tau} t + \frac{2\pi}{\tau} \delta (lx + my + nz)\right]$$
$$+ \sqrt{-1}\,\alpha . \sin\left[\frac{2\pi}{\tau} t + \frac{2\pi}{\tau} \delta (lx + my + nz)\right].$$

Da die reellen und imaginären Theile von $\xi\eta\zeta$ für sich den Gleichungen genügen, so sind hierdurch ebene, linear polarisirte Wellen vorgestellt, die mit der Geschwindigkeit $v = -1/\delta$ längs der Wellennormale $l\,m\,n$ fortgepflanzt werden. $\alpha\beta\gamma$ sind projicirte Amplituden der von den Stromschwankungen im Aether stammenden Kraft ξ, η, ζ. Die Grösse Ω_n wird reell: $\Omega_n = -a_n\nu^2/(a_n\nu^2 + c_n)$, somit sind auch die Coëfficienten der quadratischen Function S reell, aber von $\nu/\sqrt{-1}$, d. h. von $2\pi/\tau$, der Farbe abhängig. Da zur Festlegung eines neuen Coordinatensystems drei Grössen genügen, so können wir dieses so wählen, dass in S die doppelten Producte wegfallen. Die Projectionen der Amplitude auf die neuen Axen seien $\alpha'\beta'\gamma'$, die Richtungscosinuse der Wellennormale $l'\,m'\,n'$. Ferner sei:

$$\alpha = p_1\alpha' + p_2\beta' + p_3\gamma', \qquad \beta = q_1\alpha' + q_2\beta' + q_3\gamma',$$
$$\gamma = s_1\alpha' + s_2\beta' + s_3\gamma'.$$

Die $p\,q\,s$ sind Richtungscosinuse des neuen Coordinatensystems. Vermöge:

$$\frac{dS}{d\alpha'} = \frac{dS}{d\alpha}\frac{d\alpha}{d\alpha'} + \frac{dS}{d\beta}\frac{d\beta}{\partial\alpha'} + \frac{dS}{d\gamma}\frac{d\gamma}{d\alpha'} = \frac{dS}{d\alpha}p_1 + \frac{dS}{d\beta}q_1 + \frac{dS}{d\gamma}s_1$$

folgt aus (23) nach vorhergegangener Multiplication mit $p_1\,q_1\,s_1$ unter Rücksicht auf $l' = lp_1 + mq_1 + ns_1$, $\alpha' = \alpha p_1 + \beta q_1 + \gamma s_1$, $l\alpha + m\beta + n\gamma = l'\alpha' + m'\beta' + n'\gamma'$ genau dieselbe Formelreihe wie in (23), wenn wir die Striche weglassen und die Grössen $\alpha\beta\gamma, l\,m\,n$ auf das neue Coordinatensystem beziehen, in welchem $2\,S$ die Form $R\alpha^2 + S\beta^2 + T\gamma^2$ durch passende Wahl desselben angenommen hat. Die Formeln (23) vereinfachen sich in:

$$(23_a) \qquad \left\{\begin{aligned} R\alpha &= \alpha\delta^2 - \delta^2 l\ (l\alpha + m\beta + n\gamma), \\ S\beta &= \beta\delta^2 - \delta^2 m(l\alpha + m\beta + n\gamma), \\ S\gamma &= \gamma\delta^2 - \delta^2 n\,(l\alpha + m\beta + n\gamma). \end{aligned}\right.$$

Aus (23_a) folgt ferner:

(24) $$R\alpha l + S\beta m + T\gamma n = 0,$$

und da (23_a) auch in der Form geschrieben werden kann:

(23_b) $$\begin{cases} \dfrac{l}{R-\delta^2} = -\dfrac{\alpha}{\delta^2(l\alpha+m\beta+n\gamma)}, \quad \dfrac{m}{S-\delta^2} = -\dfrac{\beta}{\delta^2(l\alpha+m\beta+n\gamma)}, \\ \dfrac{n}{T-\delta^2} = -\dfrac{\gamma}{\delta^2(l\alpha+m\beta+n\gamma)}, \end{cases}$$

so ergibt sich die Multiplication mit Rl, Sm, Tn und Addition unter Rücksicht auf (24):

(25) $$\frac{l^2}{v^2-v_x^2} + \frac{m^2}{v^2-v_y^2} + \frac{n^2}{v^2-v_z^2} = 0,$$

wenn für $\delta \cdots - 1/v$ und für $1/R, 1/S, 1/T$ v_x^2, v_y^2, v_z^2 geschrieben wird. Dies ist eine von Fresnel hergeleitete Grundformel der Doppelbrechungslehre. Definirt man den Lichtvector durch die totale diëlectrische Verschiebung, die von den Stromschwankungen im Aether und den Molecülen herstammt, nennt die Componenten derselben $\alpha' e^H$, $\beta' e^H$, $\gamma' e^H$, so ergibt sich mit Rücksicht darauf, dass der Totalwerth der electromotorischen Kraft an einer Aetherstelle durch $\xi + (1/K_1)\Sigma\varphi_n\alpha_n h_n$, somit die diëlectrischen Verschiebungen selbst durch $(K_1\xi + \Sigma\varphi_n\alpha_n h_n)/4\pi$ gegeben sind für die mit 4π multiplicirten Amplituden $4\pi\alpha'$, $4\pi\beta'$, $4\pi\gamma'$ das Werthsystem $\partial S/d\alpha$, $dS/d\beta$, $dS/d\gamma$, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob der Krystall durchsichtig ist oder nicht. Im letzteren Falle sind $4\pi\alpha'$, $4\pi\beta'$ $4\pi\gamma'$ durch $R\alpha$, $S\beta$, $T\gamma$ gegeben, und die aus (24) entstehende Relation:

(24_a) $$\alpha' l + m\beta' + n\gamma' = 0$$

drückt die Transversalität der Lichtschwingungen aus.

Die Formeln (23_a) lauten dann:

(26) $$\begin{cases} \alpha' - \delta^2\dfrac{\alpha}{R} + l\,\theta = 0, \\ \beta' - \delta^2\dfrac{\beta}{S} + m\theta = 0, \quad \theta = \dfrac{l\alpha'}{R} + \dfrac{m\beta'}{S} + \dfrac{n\gamma'}{T}. \\ \gamma' - \delta^2\dfrac{\gamma}{T} + n\,\theta = 0. \end{cases}$$

Sie lehren diejenigen Werthe $\alpha' \beta' \gamma'$ kennen, für welche der Werth von $\alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2$ sein Maximum oder Minimum

erreicht, wenn die Bedingung $l\alpha' + m\beta' + n\gamma' = 0$ und $\alpha'^2/R + \beta'^2/S + \gamma'^2/T =$ Const. gestellt wird.

Die Schwingungsrichtungen fallen somit in die Hauptaxen der Ellipse, welche durch den Schnitt der Wellenebene mit dem Ellipsoide $\alpha'^2/R + \beta'^2/S + \gamma'^2/T =$ Const. entsteht. Aus den Gleichungen (26) folgt leicht durch Multiplication mit $\alpha'\,\beta'\,\gamma'$ und Addition:

$$(\alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2) = \delta^2 \text{ Const.}$$

Verfügt man über die beliebige Constante, sie gleich Eins setzend, so ist:

$$-\frac{1}{\delta} = v = \frac{1}{\sqrt{\alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2}},$$

und die einer Schwingungsrichtung entsprechende Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist deshalb identisch mit der inversen Axenlänge im Schnitte der Wellenebene mit dem Ellipsoide:

$$\alpha'^2 v_x^2 + \beta'^2 v_y^2 + \gamma'^2 v_z^2 = 1.$$

Wendet man diesen Satz auf einaxige Krystalle an, so folgt unmittelbar, dass die diëlectrischen Schwingungen des ordinären Strahles auf dem Hauptschnitte senkrecht stehen, also Fresnel's Definition der Polarisationsebene.

Nun existirt aber neben der fortschreitenden ebenen Welle der diëlectrischen Verschiebungen eine ebensolche für die magnetischen Kräfte ABC, welche mit den Polarisationsströmen uvw im Aether vermöge der Relationen $dC/\partial y - dB/dz = 4\pi u$ etc. zusammenhängen. Sind $A_0\,B_0\,C_0$ die Amplituden dieser magnetischen Kräfte, sodass $A = A_0 e^H = A_0 e^{\nu t + \nu\delta(lx + my + nz)}$ etc. geschrieben werden darf, so ergibt sich die Relation:

$$4\pi\alpha' = \delta(C_0 m - B_0 n), \quad 4\pi\beta' = \delta(A_0 n - C_0 l)$$
$$4\pi\gamma' = \delta(B_0 l - A_0 m).$$

Daraus folgt, dass die magnetischen Kräfte auf der diëlectrischen Verschiebung und der Wellennormale senkrecht stehen, und damit die von Kirchhoff aus der Elasticitätshypothese hergeleitete Doppelbrechungstheorie, wenn der Lichtvector durch die magnetische Kraft definirt wird.

V. Die in Formel (14_a) vorkommende Grösse ψ_n ist ein Maass für die Stärke der Erregung der $n$ten Partialschwingung durch gegebene inducirende Wirkungen $\xi\,\eta\,\zeta$ der im Aether fortschreitenden Lichtwelle. Unter der Voraussetzung,

dass $\xi\,\eta\,\zeta$ in einem gegen die Wellenlänge kleinen Volumelement constant ist, ergab sich für ψ_n der Werth $\alpha_n\xi + \beta_n\eta + \gamma_n\zeta$. Daraus folgt, dass äussere Kräfte, welche in einer zu $\alpha_n\,\beta_n\,\gamma_n$ senkrechten Ebene liegen, die $n$te Partialschwingung nicht zu erregen vermögen. Diese Richtung $\alpha_n\,\beta_n\,\gamma_n$ bezeichnen wir als Axe der $n$ten Molecularschwingung. Dieser Axenbegriff kann dazu dienen, um eine beiläufige Vorstellung von der Constitution der verschiedenen Krystallsysteme zu gewinnen.

Um auszudrücken, dass in einem Molecül drei bevorzugte Richtungen existiren, denken wir uns dasselbe ellipsoidisch und aus isotropem Material bestehend. Unzweifelhaft werden sich die Eigenschwingungen den drei Hauptaxen zuordnen lassen, in der Weise, dass z. B. die der z-Axe zugeordneten durch Schwingungen in der xy-Ebene nicht erregt werden. Mit anderen Worten, die Schwingungsaxen der Molecüle werden nur in die x-, oder y-, oder z-Axe hineinfallen. Deshalb ist für eine der drei Gruppen $\beta_n = 0 = \gamma_n = 0$. Für die zweite ist nur β_n, für die dritte nur γ_n von der Nulle verschieden. Liegen zudem die Ellipsoidaxen alle unter einander parallel, und zwar den drei Krystallaxen entsprechend, so gelangt man zum rhombischen System. Der Ausdruck für $2\,F_0$ in Abschnitt IV reducirt sich, wenn die drei Summenzeichen $\Sigma_1\,\Sigma_2\,\Sigma_3$ den drei Schwingungsgruppen entsprechen, auf $\alpha^2\Sigma_1\,\alpha_n h_n\,\Omega_n + \beta^2\Sigma_2\beta_n h_n\,\Omega_n + \gamma^2\Sigma_3\gamma_n h_n\,\Omega_n$. Die drei Krystallaxen, die wir nebenbei mit den Hauptdiëlectricitätsaxen zusammenfallen liessen, sind somit, unabhängig von der Farbe, zugleich Richtungen der drei optischelastischen Hauptrichtungen, denn auch die Function $S = F_0 + G_0$ ist bezüglich $\alpha\beta\gamma$ rein quadratisch.

Handelt es sich um durchsichtige Krystalle, so ergeben sich für die drei Hauptgeschwindigkeiten v_x, v_y, v_z Werthe wie

$$R = \frac{1}{{v_x}^2} = K_1 + \Sigma_1\,\alpha_n h_n\,\Omega_n = K_1 + \frac{\Sigma_1\,\alpha_n\,h_n\,a_n\,.\,(-v^2)}{a_n\,v^2 + c_n}.$$

Dabei ist K_1 die erste Hauptdiëlectricitätsconstante des Aethers in electromagnetischem Maass. Drückt man dieselbe durch ihren electrostatischen Werth k_1 aus, nennt

N_x den ersten Hauptbrechungsquotienten, so folgt das Dispersionsgesetz:

$$N_x^2 = k_1 + \Sigma_1 \frac{c_\varepsilon' . \lambda_\varepsilon'}{\lambda^2 - \lambda_\varepsilon'^2}, \quad N_y^2 = k_2 + \Sigma_2 \frac{c_\varepsilon'' . \lambda_\varepsilon''}{\lambda^2 - \lambda_\varepsilon''^2},$$

$$N_z^2 = k_3 + \Sigma_3 \frac{c_\varepsilon''' . \lambda_\varepsilon'''}{\lambda^2 - \lambda_\varepsilon'''^2}.$$

λ ist die auf das Vacuum bezogene Lichtwellenlänge, $c_\varepsilon'\, c_\varepsilon''\, c_\varepsilon'''\;\lambda_\varepsilon'\,\lambda_\varepsilon''\,\lambda_\varepsilon'''$ sind die den einzelnen Partialschwingungen entsprechenden Constanten, die Summen selbst beziehen sich auf alle Glieder einer Schwingungsgruppe. Die Richtigkeit dieser von Ketteler aufgestellten Formeln ist durch Messungen an isotropen Medien und an Kalkspath erwiesen worden. Stellt man sich vor, dass blos die z-Axen der ellipsoidischen Molecülmodelle in eine Richtung hineinfallen, während die zwei anderen Ellipsoidaxen einer bestimmten Anordnung nur insoweit entsprechen, als ein Theil der y-Axen nach einer Richtung der andere Theil nach einer anderen Richtung orientirt ist, dass ferner diese zwei letzten Richtungen, die beide zur z-Axe senkrecht stehen, mit einander einen von 90° verschiedenen Winkel einschliessen, so gelangt man zu Krystallen des klinorhombischen Systems. Bei diesen gibt es nur eine einzige von der Farbe unabhängige Richtung der optischen Elasticität, und dies genügt zur Erklärung der diesen Krystallen eigenthümlichen Axendispersion. Sind bezüglich der Ellipsoidaxen der Molecüle keine regulären Anordnungen vorhanden, sondern bezieht sich eine eventuelle regelmässige Anordnung blos auf die Schwerpunkte der Molecüle, so repräsentirt dieses Modell das triklinische System.

Die Anisotropie des Aethers in electrischer Beziehung kann man sich durch Dichtigkeitsänderungen desselben veranlasst denken, welche einerseits in einer zwischen Aether und Molecültheilchen bestehenden Kraft, andererseits in der regelmässigen Anordnung der Molecülschwerpunkte ihre Erklärung finden.

Selbstverständlich ist dieser, auf die gegenseitige Lagerung und Form der Molecüle gestützte Erklärungsversuch der krystallinischen Structur nicht der einzig mögliche, der sich mit unserer Doppelbrechungstheorie verträgt. Ist es doch nicht

ausgeschlossen, dass die für die Art der Axendispersion charakteristische räumliche Vertheilung der molecularen Schwingungsaxen durch die räumlichen Eigenschaften des Atomcomplexes bestimmt sein kann, welchen wir mit dem Namen Molecül bezeichnen.

VI. Wir wollen nun die in den Ausdrücken $\xi = e^H . \alpha$, $\eta = e^H . \beta$, $\zeta = e^H . \gamma$, $H = \nu\tau + \nu\delta(lx + my + nz)$ vorkommenden Grössen $\alpha\beta\gamma$, $l m n$ complex annehmen. Wir setzen wie früher $\nu = 2\pi\sqrt{-1}/\tau$, $\delta = -1/v$, ferner:

$$\alpha = \alpha' + \sqrt{-1} . \alpha'' \qquad l = l_0 + \sqrt{-1} . l_1 \frac{\varepsilon}{\delta},$$

$$\beta = \beta' + \sqrt{-1} . \beta'' \qquad m = m_0 + \sqrt{-1} . m_1 \frac{\varepsilon}{\delta},$$

$$\gamma = \gamma' + \sqrt{-1} . \gamma'' \qquad n = n_0 + \sqrt{-1} . n_1 \frac{\varepsilon}{\delta}.$$

Die Substitution in ξ ergibt:

$$\xi = (\alpha' + \sqrt{-1}\alpha'') e^{-\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon(l_1 x + m_1 y + n_1 z)} . e^{\sqrt{-1} . \frac{2\pi}{\tau} t + \sqrt{-1} . \frac{2\pi}{\tau}\delta(l_0 x + m_0 y + n_0 z)},$$

oder:

$$\xi . e^{\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon(l_1 x + m_1 y + n_1 z)} = \alpha' . \cos\left(\frac{2\pi}{\tau} t + \frac{2\pi}{\tau}\delta(l_0 x + m_0 y + n_0 z)\right)$$

$$- \alpha'' \sin\left(\frac{2\pi}{\tau} t + \frac{2\pi}{\tau}\delta(l_0 x + m_0 y + n_0 z)\right)$$

$$+ \sqrt{-1}\left[\alpha' \sin(\qquad\qquad) + \alpha'' \cos(\qquad\qquad)\right].$$

Die für sich selbst den Differentialgleichungen genügenden reellen oder imaginären Werthe von ξ, η, ζ repräsentiren elliptische Wellen, die längs der Wellennormale $l_0 m_0 n_0$ mit der Geschwindigkeit $-1/\delta$ fortschreiten, während die Amplitude längs der Extinctionsrichtung $l_1 m_1 n_1$ nach einer Exponentiellen des mit $(2\pi/\tau)\varepsilon$ multiplicirten Weges abnimmt.

Die Richtungen beider Normalen sind willkürlich, also $l_0 m_0 n_0$ und $l_1 m_1 n_1$ als gegeben zu betrachten. Zu bestimmen sind ausser δ und ε noch $\alpha' \alpha''$ $\beta' \beta''$ $\gamma' \gamma''$. Von diesen letzten sechs Grössen ist jedoch wegen der willkürlichen Wahl des Zeitanfangspunktes eine und wegen willkürlicher Wahl der resultirenden Amplitude noch eine als gegeben zu betrachten.

Also sind sechs Grössen zu bestimmen, und zwar aus den (3) complexen Gleichungen (23).

Die daselbst vorkommende Grösse S, die nach $\alpha\,\beta\,\gamma$ quadratisch ist, besitzt complexe Coëfficienten, und weil das Nullwerden der Coëfficienten der drei doppelten Produkte das Erfülltsein von sechs Bedingungen erfordert, so ist es im allgemeinen nicht möglich, durch passende Wahl des Coordinatensystems, welche drei arbiträre Grössen zur Verfügung stellt, die Grösse S rein quadratisch zu machen.

Es gelingt dies durch Transformation auf ein geometrisch nicht deutbares complexes Coordinatensystem. Es seien $p_1\,p_2\,p_3$, $q_1\,q_2\,q_3$, $s_1\,s_2\,s_3$ neun complexe Richtungscosinuse, also: $\alpha = Ap_1 + Bp_2 + Cp_3$, $\beta = Aq_1 + Bq_2 + Cq_3$, $\gamma = As_1 + Bs_2 + Cs_3$.

Wir setzen fest, dass von diesen neun Grössen folgenden sechs Bedingungen genügt werde:

$$p_1^2 + q_1^2 + s_1^2 = 1, \quad p_1 p_2 + q_1 q_2 + s_1 s_2 = 0,$$
$$p_2^2 + q_2^2 + s_2^2 = 1, \quad p_2 p_3 + q_2 q_3 + s_2 s_3 = 0,$$
$$p_3^2 + q_3^2 + s_3^2 = 1, \quad p_3 p_1 + q_3 q_1 + s_3 s_1 = 0.$$

Durch Quadrirung und Addition folgt:

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = A^2 + B^2 + C^2.$$

Andererseits folgt:

$$A = \alpha p_1 + \beta q_1 + \gamma s_1,\ B = \alpha p_2 + \beta q_2 + \gamma s_2,\ C = \alpha p_3 + \beta q_3 + \gamma s_3$$

und daraus durch Quadriren und Addition:

$$A^2 + B^2 + C^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = \alpha^2 (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)$$
$$+ \beta^2 (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) + \gamma^2 (s_1^2 + s_2^2 + s_3^2)$$
$$+ 2\alpha\beta (p_1 q_1 + p_2 q_2 + p_3 q_3) + 2\beta\gamma (q_1 s_1 + q_2 s_2 + q_3 s_3)$$
$$+ 2\alpha\gamma (p_1 s_1 + p_2 s_2 + p_3 s_3),$$

und da die letzte Relation für jedes α, β, γ bestehen muss:

$$p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = 1, \quad p_1 q_1 + p_2 q_2 + p_3 q_3 = 0,$$
$$q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1, \quad q_1 s_1 + q_2 s_2 + q_3 s_3 = 0,$$
$$s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 = 1, \quad p_1 s_1 + p_2 s_2 + p_3 s_3 = 0.$$

Berücksichtigen wir die Relation:

$$\frac{dS}{\partial A} = \frac{dS}{d\alpha}\,\frac{d\alpha}{dA} + \frac{dS}{d\beta}\cdot\frac{\alpha\beta}{\alpha A} + \frac{dS}{d\gamma}\,\frac{\alpha\gamma}{dA} = \frac{dS}{d\alpha} p_1 + \frac{dS}{d\beta} q_1 + \frac{dS}{d\gamma} s_1,$$

multipliciren wir ferner die drei Gleichungen in (23) mit $p_1\ q_1\ s_1$ und addiren, so folgt:

$$\frac{dS}{dA} = \Delta^2 . A - L\,\Theta . \delta^2 \quad \text{und ähnlich} \quad \frac{dS}{dB} = \Delta^2 B - M.\Theta . \delta^2$$
$$\frac{dS}{\partial C} = \Delta^2 C - N\Theta . \delta^2.$$

Dabei ist $L = lp_1 + mq_1 + ns_1$, $M = lp_2 + mq_2 + ns_2$, $N = lp_3 + mq_3 + ns_3$, $\Delta^2 = (l^2 + m^2 + n^2)\,\delta^2 = \delta^2(L^2 + M^2 + N^2)$, $\Theta = (l\alpha + m\beta + n\gamma) = (LA + MB + NC)$.

Die drei noch willkürlichen complexen Grössen aus der Reihe $p_1 p_2 p_3$, $q_1 q_2 q_3$, $s_1 s_2 s_3$ lassen sich nun so wählen, dass die drei complexen Coëfficienten der doppelten Producte AB, AC, BC im Ausdrucke S verschwinden.

Durch passende Wahl eines complexen Coordinatensystems folgen also wiederum Ausdrücke der Form $2S = R_0 A^2 + S_0 B^2 + T_0 C_2$:

$$R_0 A = \Delta^2 A - L\Theta . \delta^2, \quad S_0 B = \Delta^2 B - M\Theta . \delta^2,$$
$$T_0 C = \Delta^2 C - N\Theta . \delta^2 .$$

und aus ihnen die Formel von Fresnel:

$$\frac{L^2}{\frac{1}{\Delta^2} - \frac{1}{R_0}} + \frac{M^2}{\frac{1}{\Delta^2} - \frac{1}{S_0}} + \frac{N^2}{\frac{1}{\Delta^2} - \frac{1}{T_0}} = 0.$$

Die complexen Richtungscosinuse LMN gestatten keine geometrische Deutung, es sei denn, dass Wellennormale und Extinctionsrichtung zusammenfallen. Für diesen Fall ist es jedoch besser, die Gleichungen (23) direct zu benutzen. Dieselben gelten laut ihrer Herleitung für jenes Coordinatensystem, das in die Hauptdiëlectricitätsrichtungen fällt, sie gelten aber auch, wie im Absatz IV nachgewiesen wurde, der Form nach für jedes beliebige reelle Coordinatensystem. Wir legen nun die z-Axe desselben in die mit der Extinctionsrichtung zusammenfallende Wellennormale, wodurch $l_0 = l_1 = 0$ $m_0 = m_1 = 0$ $n_0 = n_1 = 1$ wird. Setzen wir deshalb in (23) $l = 0$ $m = 0$ $n = 1 + \varepsilon/\delta\sqrt{-1}$, so folgt:

$$\frac{dS}{d\alpha} = \alpha\Delta^2 \qquad \frac{dS}{d\beta} = \beta\Delta^2 \qquad \frac{dS}{d\gamma} = 0 \qquad \Delta = \delta + \varepsilon\sqrt{-1}.$$

Nun sind $dS/d\alpha$, $dS/d\beta$, $dS/d\gamma$ die mit 4π multiplicirten totalen diëlectrischen Verschiebungen. Vermöge $dS/d\gamma = 0$ ist deshalb die Lichtbewegung rein transversal, wenn wir sie durch die totale diëlectrische Verschiebung definiren.

Nennen wir:

$$\frac{dS}{d\alpha} = A, \quad \frac{dS}{d\beta} = B, \quad \frac{dS}{d\gamma} = C,$$

wobei $A\ B\ C$ bis auf den Factor 4π die complexen Amplituden der Lichtbewegung bedeuten. Die Auflösung dieser Gleichungen gibt nun:

$$\alpha = \frac{d\Theta}{dA}, \quad \beta = \frac{d\Theta}{dB}, \quad \gamma = \frac{d\Theta}{dC},$$

wobei Θ eine quadratische Function von $A\ B\ C$ ist. Unsere drei Gleichungen lauten dann:

$$\varDelta^2 \cdot \frac{d\Theta}{dA} = A, \quad \varDelta^2 \cdot \frac{d\Theta}{dB} = B, \quad C = 0.$$

Θ ist also eine quadratische Function von A und B allein, somit in der Form $\omega_{11} A^2 + 2\omega_{12} AB + \omega_{22} = 2\Theta$ darstellbar, wobei $\omega_{11}\ \omega_{12}\ \omega_{22}$ bekannte Function der Farbe und der Wellennormale sind. Aus:

$$(\omega_{11}\varDelta^2 - 1)A + \omega_{12} \cdot \varDelta^2 B = 0, \quad \omega_{12} A \cdot \varDelta^2 + (\omega_{22}\varDelta^2 - 1)B = 0$$

folgt dann:

$$\begin{vmatrix} \omega_{11} - \frac{1}{\varDelta^2}, & \omega_{12} \\ \omega_{12} & \omega_{22} - \frac{1}{\varDelta^2} \end{vmatrix} = 0.$$

Die letzte Gleichung gestattet, zwei Werthe der Grösse $\varDelta$ zu bestimmen. Es pflanzen sich somit in der gegebenen Richtung zwei elliptische ebene Wellen fort. Die zwei Werthe von $\varDelta$ seien $\varDelta_1\ \varDelta_2$. Die entsprechenden A und B seien $A_2\ B_2$. Aus den Gleichungen folgt ferner:

$$A_1 = -\frac{B_1\omega_{12}}{\omega_{11} - \frac{1}{\varDelta_1^2}}, \quad A_2 = -\frac{B_2\omega_{12}}{\omega_{11} - \frac{1}{\varDelta_2^2}},$$

also:

$$A_1 A_2 = +B_1 B_2 \frac{\omega_{12}^2}{\left(\omega_{11} - \frac{1}{\varDelta_1^2}\right)\left(\omega_{11} - \frac{1}{\varDelta_2^2}\right)},$$

oder mit Rücksicht auf die Determinante:

$$A_1 A_2 + B_1 B_2 = 0.$$

Die y- und x-Axe legen wir in die Hauptaxen einer der elliptischen Schwingungen. Es sei zu diesem Behufe

$$A_1 = A_1' + A_1''\sqrt{-1} \qquad B_1 = B_1' + B_1''\sqrt{-1}$$
$$A_2 = A_2' + A_2''\sqrt{-1} \qquad B_2 = B_2' + B_2''\sqrt{-1}.$$

Dann ist dem vorigen zufolge:

$$\xi_1 \cdot e^{\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon_1 z} = A_1' \cos\varphi - A_1'' \sin\varphi \quad \text{eine reelle Lösung; } \varphi \text{ hängt von der Zeit ab.}$$

$$\eta_1 \cdot e^{\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon_1 z} = B_1' \cos\varphi - B_1'' \sin\varphi$$

Die Ellipsenaxen fallen in die Coordinatenaxen, falls $A_1'' = B_1' = 0$ genommen wird. Aus:

$$0 = (A_1' + A_1''\sqrt{-1})(A_2' + A_2''\sqrt{-1}) + (B_1' + B_1''\sqrt{-1})(B_2' + B_2''\sqrt{-1})$$

folgt dann, wenn über die Amplitude von ξ_1, η_1 so verfügt wird, dass $A_1' = m$, $B_1'' = 1$ ist:

$$\xi_1 e^{\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon_1 z} = m \cos\varphi \quad \text{und} \quad m A_2' - B_2'' = 0$$

$$\eta_1 e^{\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon_1 z} = -\sin\varphi \qquad m A_2'' + B_2' = 0.$$

Die Substitution in:

$$\xi_2 e^{\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon_2 z} = A_2' \cos\varphi - A_2'' \sin\varphi, \quad \eta_2 e^{\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon_2 z} = B_2' \cos\varphi - B_2'' \sin\varphi$$

ergibt, wenn noch $A_2' = S\cos\chi$ $A_2'' = S\sin\chi$ geschrieben wird:

$$\xi_2 e^{\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon_2 z} = S\cos(\chi + \varphi); \qquad \eta_2 e^{\frac{2\pi}{\tau}\varepsilon_2 z} = -m S \sin(\varphi + \chi).$$

Der zweite elliptisch polarisirte Strahl durchläuft also eine senkrecht gelegene ähnliche Ellipse.

Bei den gewöhnlichen absorbirenden Krystallen, die nicht geradezu so stark wie Metalle absorbiren, werden diese Ellipsen sehr flach sein, und eine nicht näher auszuführende Rechnung zeigt, dass für sie die Gesetze der Wellenfortpflanzung der absolut durchsichtigen Medien erhalten bleiben, weil in diesem Falle der als Grösse der ersten Ordnung der Kleinheit aufzufassende Extinctionsindex $(2\pi/\tau)\varepsilon$ in zweiter Potenz in die zur Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit dienenden Formeln eingeht.

Handelt es sich um rhombische Krystalle, so ist die in (23) vorkommende Function von S rein quadratisch, wenn die Coordinatenaxen in die Hauptdiëlectricitätsrichtungen fallen. Dann gilt die Fresnel'sche Relation:

$$\frac{l^2}{v^2 - v_x^2} + \frac{m^2}{v^2 - v_y^2} + \frac{n^2}{v^2 - v_z^2} = 0.$$

Die complexen Hauptbrechungsindices ergeben sich aus der Relation:

$$(\delta + \varepsilon \sqrt{-1})^2 = \frac{1}{v_x^2} = R = K_1 + \Sigma_1 h_n \alpha_n \, . \, \Omega_n$$

$$= K_1 - \Sigma_1 h_n \alpha_n \cdot \frac{a_n \nu^2 + b_n \nu}{a_n \nu^2 + b_n \nu + c_n} \, .$$

Die Transformation dieser Formel ergibt, wenn der reelle Brechungsindex mit N_x und der Extinctionsfactor mit γ_x bezeichnet wird, Formeln wie:

$$N_x^2 - K_1 - \gamma_x^2 = \sum_{\varepsilon = 1, 2 ..} \frac{(\lambda^2 - \lambda_\varepsilon^2) M_\varepsilon}{(\lambda^2 - \lambda_\varepsilon)^2 + \varrho_\varepsilon^2 \lambda^2},$$

$$2 N_x \gamma_x = \sum_{\varepsilon = 1, 2 ..} \frac{M_\varepsilon g_\varepsilon \dfrac{\lambda^3}{\lambda_\varepsilon^2}}{(\lambda^2 - \lambda_\varepsilon^2)^2 + g_\varepsilon^2 \lambda^2} \, .$$

Aehnlich $N_y \gamma_y$ und $N_z \gamma_z$.

Für ein einaxiges Medium ergeben die Formeln, dass der ordinäre Strahl in dichroitischen Krystallen dieselbe Farbe zeigt. Die Abhängigkeit des Extinctionsindex von der Richtung des ausserordentlichen Strahles ist aus den Formeln leicht herauszufinden.

Wir übergehen die näheren Details und wollen die Gleichung (23) so transformiren, dass in ihr nicht die Amplituden der von den Stromschwankungen des Aethers herrührenden Kräfte, sondern jene der totalen diëlectrischen Verschiebung vorkommen. Wir nennen die mit 4π multiplicirten Amplituden Componenten der letzteren a, b, c, die ersteren wie in Gl. (23) $\alpha \, \beta \, \gamma$. Dem früheren zufolge ist $a = dS/d\alpha$, $b = dS/d\beta$, $c = dS/d\gamma$. Die Auflösung dieser drei linearen Gleichungen gibt $\alpha = dF/da$, $\beta = dF/db$, $\gamma = dF/dc$, wobei F eine quadratische Function von $a \, b \, c$ ist. Führt man dies in (23) ein, so folgt:

$$(27) \left\{ \begin{aligned} a &= \delta^2 (l^2 + m^2 + n^2) \frac{dF}{da} - l \delta^2 \left(l \frac{dF}{da} + m \frac{dF}{db} + n \frac{dF}{dc} \right) \\ b &= \delta^2 (l^2 + m^2 + n^2) \frac{dF}{db} - m \delta^2 \left(l \frac{dF}{da} + m \frac{dF}{db} + n \frac{dF}{dc} \right) \\ c &= \delta^2 (l^2 + m^2 + n^2) \frac{dF}{dc} - n \delta^2 \left(l \frac{dF}{da} + m \frac{dF}{db} + n \frac{dF}{dc} \right) . \end{aligned} \right.$$

Die Interpretation und nähere Ausführung von (27) ergibt selbstverständlich keine neuen Resultate mehr. Um mit den von Kirchhoff[1]) gewählten Bezeichnungen in Uebereinstimmung zu bleiben, benutzen wir folgende Bezeichnungen: $a = \mathfrak{a}\mathfrak{A}$, $b = \mathfrak{b}\mathfrak{A}$, $c = \mathfrak{c}\mathfrak{A}$. Die Function $F(a\,b\,c)$ mit Argumenten $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$ heissen wie $\mathfrak{F}$. Die Gleichung (27) schreibt sich dann:

$$(27_a)\begin{cases} \mathfrak{a} = \delta^2(l^2+m^2+n^2)\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}} - l\delta^2\left(l\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}} + m\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{b}} + n\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{c}}\right) \\ \mathfrak{b} = \delta^2(l^2+m^2+n^2)\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{b}} - m\delta^2\left(l\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}} + m\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{b}} + n\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{c}}\right) \\ \mathfrak{c} = \delta^2(l^2+m^2+n^2)\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{c}} - n\delta^2\left(l\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}} + m\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{b}} + n\dfrac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{c}}\right). \end{cases}$$

Die Componenten der magnetischen Kraft heissen wir $A\alpha e^H$, $A\beta e^H$, $A\gamma e^H$, für die Componenten der von dem Aether herrührenden Kräfte, die früher mit den Buchstaben $\alpha\,\beta\,\gamma$ bezeichnet wurden, schreiben wir ihre Werthe $e^H . dF/da = e^H . \mathfrak{A} . d\mathfrak{F}/d\mathfrak{a}$, etc. Die mit 4π multiplicirte Stromdichtigkeitscomponente u, also nach unserer Bezeichnung $d(ae^H)/\partial t$ oder $\partial/\partial t\;(\mathfrak{a}\mathfrak{A} . e^H)$ oder $\mathfrak{a}v . \mathfrak{A}e^H$ ist die Differenz des nach y genommenen Differentialquotienten der z-Componente der magnetischen Kraft, und des nach z genommenen Differentialquotienten der y-Componente. In Buchstaben gibt dies:

$$(28)\qquad \begin{cases} \mathfrak{a}\mathfrak{A} = \delta(m\gamma - \beta n)A \\ \mathfrak{b}\mathfrak{A} = \delta(n\alpha - \gamma l)A \\ \mathfrak{c}\mathfrak{A} = \delta(l\beta - \alpha m)A, \end{cases}$$

und daraus:

$$(29)\qquad \begin{cases} A\alpha = \varepsilon(m\mathfrak{c} - n\mathfrak{b})\mathfrak{A} \\ A\beta = \varepsilon(n\mathfrak{a} - l\mathfrak{c})\mathfrak{A} \\ A\gamma = \varepsilon(l\mathfrak{b} - m\mathfrak{a})\mathfrak{A} \end{cases} \qquad \varepsilon = -\frac{1}{\delta(l^2+m^2+n^2)}.$$

VII. Nach diesen Vorbereitungen gehen wir zum Problem der Reflexion und Brechung über und lösen dies in der Form, dass wir die gespiegelten und gebrochenen Componenten der magnetischen Kraft bestimmen. Es ist dann laut (28) leicht, die zugehörigen diëlectrischen Verschiebungen zu finden. Die Grenzbedingungen an der Trennungsfläche zweier Medien

1) Kirchhoff, Berl. Ber. 1876. p. 57.

sind in meinem zweiten Aufsatze[1]) bereits angegeben worden. Sie lauten: 1) die zur Grenzfläche parallele Componente der magnetischen Kraft geht durch die Discontinuitätsfläche continuirlich hindurch; 2) die Componenten der Vectorpotentiale FGH, also auch jene der electromotorischen Kraft[2]) in ähnlichem Sinne genommen thun dasselbe. Satz (1) muss bestehen, denn die Negation desselben würde zu flächenförmigen Strömen von endlicher Stärke führen, und solche Ströme sind, da sie zum Ohm'schen Gesetze in keine Beziehung zu bringen sind, der bisherigen Electrodynamik fremd. Satz (2) ist eine Folgerung aus dem Postulate, dass die in einem geschlossenen Stromkreis inducirte Kraft selbst dann durch die Summe der von seinen Linienelementen herstammenden Wirkungen darstellbar ist, wenn der linienförmige Stromkreis durch eine Discontinuitätsfläche der Vectorpotentiale hindurchgeht. Die z-Axe sei zu der ebenen Trennungsfläche senkrecht. Beziehen sich die Summen Σ_1 Σ_2 auf alle Wellen, die in der Grenzfläche zusammenkommen, je nachdem sie dem Medium Eins oder Zwei zugehören, so ergibt die Bedingung (1) die Gleichungen:

$$(30) \qquad \begin{cases} \Sigma_1 A\alpha = \Sigma_2 A\alpha \\ \Sigma_1 A\beta = \Sigma_2 A\beta. \end{cases}$$

Die Grenzfläche legen wir so, dass sie kein Molecül trifft, also im Aether allein verläuft. Eine solche Fläche ist für die Fernwirkungen der Molecüle, weil ausserhalb derselben gelegen, keine Discontinuitätsfläche. Es haben daher an dieser die x- und y-Componenten der vom Aether allein herrührenden Wirkung, also a und b, oder $\mathfrak{A}\, d\mathfrak{F}/d\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{A}\, d\mathfrak{F}/d\mathfrak{b}$ continuirlich zu sein. Nun ist laut (28):

$$(\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2)\,\mathfrak{A}^2 = \delta^2 (l^2 + m^2 + n^2)\, A^2 (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2);$$

also $\mathfrak{A}$ durch A leicht auszudrücken.

Das Medium sei durchsichtig; dann sind $\alpha\,\gamma\,\beta$, $\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}$, $l\,m\,n$ reelle Richtungscosinuse, somit ist wegen $\delta = -1/V$,

---

1) Koláček, Wied. Ann. **32**. p. 430. 431. 1887.

2) In diesem Aufsatze sind alle electromotorischen Kräfte electrodynamischen Ursprungs.

$\mathfrak{A} = A/V$. (V die Fortpflanzungsgeschwindigkeit). Die vier Grenzbedingungen lauten dann:

$$(28) \qquad \Sigma_1 A\alpha = \Sigma_2 A\alpha, \qquad \Sigma_1 A\beta = \Sigma_2 A\beta.$$

$$(29) \qquad \Sigma_1 \frac{A}{V}\frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}} = \Sigma_2 \frac{A}{V}\frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}}, \qquad \Sigma_1 A \frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{b}} = \Sigma_2 \frac{A}{V}\frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{b}}.$$

Diese vier Gleichungen sind mit den Gl. (23) und (24) der Kirchhoff'schen Abhandlung identisch. Den Aetherexcursionen dort entsprechen magnetische Kräfte hier; die Richtung $\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}$ liegt hier wie dort zur Wellennormale und der Richtung $\alpha\,\beta\,\gamma$ senkrecht.

Setzt man in (27_a):

$$l^2 + m^2 + n^2 = 1, \qquad \delta = -\frac{1}{V}, \qquad l\frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}} + m\frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{b}} + n\frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{c}} = \mu,$$

so gehen sie über in:

$$\frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}} = \mathfrak{a}V^2 + \mu l, \qquad \frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{b}} = \mathfrak{b}V^2 + \mu m, \qquad \frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{c}} = \mathfrak{c}V^2 + \mu n,$$

und dies sind die Doppelbrechungsgleichungen (13) in Kirchhoff's citirter Arbeit.

In letzter Zeit ist von Hrn. P. Drude[1]) eine auf Grund der Voigt'schen Theorie aufgebaute elegante Darstellung des Reflexionsproblems veröffentlicht worden. Diese Theorie ist von vornherein so angelegt, dass sie bezüglich durchsichtiger Medien mit der Kirchhoff'schen Theorie übereinstimmen muss. Infolge dessen ist zu erwarten, dass sie bezüglich der absorbirenden Medien mit unserer Theorie übereinstimmen wird. Und dies ist in der That der Fall.

Wir ersetzen die zweite der Gleichungen (29) durch eine andere. Laut Grenzbedingung (2) gilt:

$$\Sigma_1 \frac{dF}{da} = \Sigma_2 \frac{dF}{da}, \qquad \Sigma_1 \frac{dF}{db} = \Sigma_2 \frac{dF}{db}.$$

Nun fordert die Coëxistenz der verschiedenen in der Grenzfläche zusammenkommenden Wellen, dass $l\delta$ und $m\delta$ für alle Partialwellen denselben Werth besitzen. Das gibt:

$$\Sigma_1 \left(m\frac{dF}{da} - l\frac{dF}{db}\right)\delta = \Sigma_2 \left(m\frac{dF}{da} - l\frac{dF}{db}\right)\delta,$$

oder vermöge Gl. (27):

1) Drude, Wied. Ann. **32.** p. 584. 1887.

$$\sum_1 \frac{1}{\delta}\left(\frac{ma - lb}{l^2 + m^2 + n^2}\right) = \sum_2 \frac{1}{\delta}\left(\frac{ma - lb}{l^2 + m^2 + n^2}\right),$$

oder in unseren neuen Bezeichnungen:

$$\sum \frac{1}{\delta}\left(\frac{ma - lb}{l^2 + m^2 + n^2}\right)\mathfrak{A} = \sum_2 \frac{1}{\delta}\left(\frac{ma - lb}{l^2 + m^2 + n^2}\right)\mathfrak{A}.$$

Laut (29) gibt dies $\sum_1 A\gamma = \sum_2 A\gamma$.

Im allgemeinen lässt sich die unbestimmt gebliebene y-Richtung nicht so wählen, dass $m = m_0 + \varepsilon/(\delta\sqrt{-1}\, m_1)$ der Null gleich sei. Es gelingt dies nur dann, wenn für einen der Strahlen die Extinctionsnormale und die Wellennormale in der Einfallsebene liegen. Wählt man die y-Axe senkrecht zur Einfallsebene, so wird für diese Welle, somit für alle $m = 0$. Unsere vier Gleichungen lauten dann:

$$\sum_1 A\alpha = \sum_2 A\alpha \qquad \sum_1 A\gamma = \sum_2 A\gamma$$

$$\sum_1 A\beta = \sum_2 A\beta \qquad \sum_1 \frac{A}{V}\cdot\frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}} = \sum_2 \frac{d\mathfrak{F}}{d\mathfrak{a}}\frac{A}{V}.$$

Wir setzen nun mit Kirchhoff und Hrn. Drude:

$$\alpha = -\cos\vartheta\cos\varphi \qquad \sin\varphi = \frac{l}{\sqrt{l^2 + n^2}},\quad \cos\varphi = \frac{n}{\sqrt{l^2 + n^2}}.$$
$$\beta = \sin\vartheta$$
$$\gamma = \cos\vartheta\sin\varphi$$

Für durchsichtige Medien bedeutet φ den Winkel, den die Normale einer Welle mit dem aus Medium 1 in Medium 2 positiv gezählten Einfallsloth einschliesst. ϑ ist der Winkel zwischen Schwingungsebene und Einfallsebene, für undurchsichtige Medien sind sie complex.

Geben wir den Winkeln $\varphi\,\vartheta$ und der Amplitude A Indices, welche die Nummern der Welle bezeichnen, so folgt nach einigen Transformationen:

$$(30)\left\{\begin{aligned}
&\sum_{n=1}^{n=4}{}_1 A_n\cos\vartheta_n\cos\varphi_n = \sum_{n=1}^{n=4}{}_2 A_n\cos\vartheta_n\cos\varphi_n\\
&\sum_1 A_n\sin\vartheta_n = \sum_2 A_n\sin\vartheta_n\\
&\sum_1 A_n\cos\vartheta_n\sin\varphi_n = \sum_2 A_n\cos\vartheta_n\sin\varphi_n\\
&\sum_1 \frac{A_n}{\sin\varphi_n}[\sin\vartheta_n\cos\varphi_n\,\alpha_{11} - \alpha_{13}\sin\vartheta_n + \alpha_{12}\cos\vartheta_n]\\
&= \sum_2 \frac{A_n}{\sin\varphi_n}[\sin\vartheta_n\cos\varphi_n\,\alpha_{11} - \alpha_{13}\sin\vartheta_n + \alpha_{12}\cos\vartheta_n].
\end{aligned}\right.$$

Dabei ist $2\mathfrak{F} = \alpha_{11} \cdot \mathfrak{a}^2 + \alpha_{22}\mathfrak{b}^2 + 2\alpha_{12}\mathfrak{a}\mathfrak{b} \ldots$ gesetzt worden.

Die Winkel φ und ϑ bestimmt man aus (27) vermöge der leicht zu bildenden Gleichungen:

$$\frac{dF}{db}\delta^2(l^2+n^2) = b,$$

$$\left[\frac{dF}{da}\delta^2(l^2+n^2) - a\right]n - \left[\frac{dF}{dc}\delta^2(l^2+n^2) - c\right]l = 0.$$

Setzt man $l\delta = 1/h$, so folgt nach einigen Transformationen:

$$(31)\begin{cases} \operatorname{tg}\vartheta_n = \dfrac{h^2\sin^2\varphi_n - \alpha_{22}}{\alpha_{12}\cos\varphi_n - \alpha_{23}\sin\varphi_n} \quad \text{und} \\ [\alpha_{11} - 2\alpha_{13}\operatorname{tg}\varphi_n + (\alpha_{33} - h^2)\operatorname{tg}^2\varphi_n][\alpha_{22} + \overline{\alpha_{22} - h^2}\operatorname{tg}^2\varphi_n] \\ \quad - (\alpha_{22} - \alpha_{32}\operatorname{tg}^2\varphi_n)^2(1 + \operatorname{tg}^2\varphi_n) = 0. \end{cases}$$

Diese Formeln (30), (31) stimmen mit den Gleichungen (37), (38), (39) des Hrn. Drude vollkommen überein, und insofern bin ich der weiteren Entwickelungen der Formeln überhoben, nachdem diese von Hrn. Drude (zum Theil früher schon von Hrn. Voigt selbst) durchgeführt worden sind.

Ist das Problem der Reflexion und Brechung soweit gelöst, dass Phasen und Amplituden der reflectirten und gebrochenen magnetischen Wellen bekannt sind, so führt Gleichung (28) zur Kenntniss derselben Grössen für die diëlectrischen Verschiebungswellen. Da in Uebereinstimmung mit den Aetherschwingungen der Kirchhoff-Neumann'schen Theorie die magnetischen Schwingungen in der Polarisationsebene gelegen sind, werden die dielectrischen Verschiebungen zu ihr senkrecht stehen. Insofern kann die hier vertretene Theorie auch mit den Fresnel'schen Ansichten in Uebereinstimmung gebracht werden.

Brünn, den 17. März 1888.

VI. *Ueber die Wirkung des Lichtes auf statische Ladungen; von F. Narr in München.*

1. Die eigenthümlichen Wahrnehmungen von Hertz[1]) haben mich veranlasst, die Versuche mit einem Condensator, deren Resultate ich erst vor kurzem veröffentlichte[2]), noch einmal mit der Abänderung aufzunehmen, dass ich seine Platten in geeigneter Weise den Strahlen einer kräftigen Lichtquelle aussetzte. Da in dem Raume, der für meine Versuche sonst die besten Bedingungen bot, die Anwendung von electrischem Licht ausgeschlossen war, so musste ich mich einer Magnesiumlampe bedienen. Die grossen Bedenken, die gegen die Benutzung derselben von vornherein zu sprechen schienen, rechtfertigten sich glücklicherweise nicht; ich hielt es daher für passend, meine Arbeit, soweit es die Wärme- und Feuchtigkeitsverhältnisse der Luft noch gestatteten, noch nach einer gewissen Beziehung hin zu erweitern. Die von mir erhaltenen Resultate sind, welche Deutung man ihnen auch geben mag, in ihrem Hauptpunkte so übereinstimmende, dass ich eine vorläufige Mittheilung über dieselben nicht länger verschieben zu dürfen glaube.

Das Sinuselectrometer, dessen ich mich auch bei der folgenden Untersuchung bediente, und dessen Capacität wieder durch eine passend angefügte grosse Metallkugel beträchtlich verstärkt wurde, war, wie früher, durch zwei mit Quecksilber gefüllte Schellacknäpfchen vermittelst eines kleinen Metallbügels in leitende Verbindung mit der einen, der inneren Platte des kreisförmigen Condensators zu bringen, welcher die zweite, die äussere Condensatorplatte in der Luft in einer Entfernung von 2 cm gegenüberstand; diese letztere war für gewöhnlich isolirt, konnte aber in einem jeden Augenblick zur Erde abgeleitet werden. Die hierzu nöthige Bewegung, sowie die Einsenkung des Bügels in das Doppelnäpfchen konnte fast momentan durch geeignete Schnurläufe vom Beobachtungsorte aus direct vorgenommen werden. Die Lampe

1) H. Hertz, Wied. Ann. **31**. p. 983. 1887.

2) F. Narr, Wied. Ann. **33**. p. 295. 1888.

war behufs der Belichtung der beiden Platten seitwärts so aufgestellt, dass ihr Lichtpunkt in der Mittelebene zwischen den beiden Platten in einer Entfernung von 18 cm von den Rändern derselben sich befand. Um die Verbrennungsproducte der Lampe von den Platten möglichst abzuhalten, waren diese letzteren in einem Dunkelkasten eingeschlossen, der nur gegen die Lampe hin eine genügende Oeffnung besass, hier aber oben noch besonders durch einen hervorragenden Schirm geschützt war; ebenso dienten Schirme dazu, um das Licht der Lampe von den übrigen Theilen der Versuchsanordnung abzuhalten. Andere Vorsichtsmaassregeln traf ich nicht, da ich die Einschaltung von schützenden, aber für die Strahlen der Lampe diathermanen Platten mit Rücksicht auf die Unkenntniss ihres doch immerhin möglichen Einflusses vermeiden zu müssen glaubte. Bei allen meinen folgenden Versuchen übertrug ich dieselbe Electrometerladung auf die Platte, um die Vergleichbarkeit meiner Resultate möglichst zu wahren.

2. Meine ersten Versuche bezogen sich auf den Fall, in dem die äussere Condensatorplatte isolirt blieb. Zwei Minuten nach der Verbindung der inneren Platte mit dem Electrometer wurde die erste Ablesung gemacht, an die sich am Ende der vierten und sechsten Minute zwei weitere Ablesungen anschlossen; einem gewöhnlichen Versuche folgte immer ein Belichtungsversuch, der sich von jenem nur dadurch unterschied, dass ich das Licht der Lampe zwischen der zweiten und dritten Minute eine halbe Minute lang auf die beiden Platten wirken liess. Wie gering der Einfluss dieser schiefen Belichtung war, ergibt sich aus den beiden folgenden Versuchspaaren, die für eine positive Electrometerladung:

bei nicht belichteten Platten	bei belichteten Platten
0,5554	0,5539
0,5486 – 0,0068	0,5438 – 0,0101
0,5433 – 0,0053	0,5350 – 0,0088

und für eine gleich grosse negative Electrometerladung:

bei nicht belichteten Platten	bei belichteten Platten
0,5554	0,5534
0,5461 – 0,0093	0,5458 – 0,0076
0,5411 – 0,0050	0,5407 – 0,0051

als Ladungen des Systems am Ende der zweiten, vierten und sechsten Minute mit den beigesetzten Differenzen lieferten.

Bei diesen Versuchen fällt ein möglicherweise vorhandener Einfluss der Belichtung in die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler; etwas merklicher trat ein solcher hervor, als ich meine bisherigen Versuche in der Weise abänderte, dass ich am Ende der zweiten Minute nach der Verbindung der inneren Platte mit dem Electrometer, also im Augenblicke der ersten Ablesung die äussere Platte mit der Erde in dauernde Verbindung brachte. Bei Doppelversuchen dieser Art erhielt ich bei einer positiven Electrometerladung:

	bei nicht belichteten Platten		bei belichteten Platten
1°	0,5531	1°	0,5566
	0,5188—0,0343		0,5150—0,0416
	0,5156—0,0032		0,5085—0,0065
2°	0,5499	2°	0,5509
	0,5172—0,0327		0,5161—0,0348
	0,5104—0,0068		0,5104—0,0057

und für eine gleich grosse negative Electrometerladung:

	bei nicht belichteten Platten		bei belichteten Platten
1°	0,5569	1°	0,5574
	0,5231—0,0338		0,5199—0,0375
	0,5188—0,0043		0,5159—0,0040
2°	0,5491	2°	0,5499
	0,5161—0,0330		0,5159—0,0340
	0,5104—0,0057		0,5085—0,0074

als Ladungen des Systems am Ende der zweiten, vierten und sechsten Minute mit den beigesetzten Differenzen.

3. Die zuletzt angeführten Versuche liessen noch nach zwei Beziehungen hin Abänderungen zu, nämlich in der Dauer der Belichtung und in dem Augenblicke ihres Beginnes, die ich ebenfalls in Betracht ziehen wollte. Dass zunächst unter den angegebenen Verhältnissen die Dauer der Belichtung keine wesentliche Aenderung herbeizuführen vermag, lehren die folgenden Doppelversuche, von denen die links stehenden sich auf eine positive, die rechts stehenden sich auf eine gleich grosse negative Electrometerladung beziehen.

1°

0,5435	0,5481
0,4956—0,0479	0,5012—0,0469
0,4893—0,0063	0,4961—0,0051

2°

0,5501	0,5529
0,4959—0,0542	0,5035—0,0494
0,4875—0,0084	0,4959—0,0076

Die angegebenen Zahlen bedeuten die beobachteten Ladungen des Systems (mit den beigesetzten Differenzen) am Ende der zweiten, sechsten und achten Minute, nachdem die innere Platte mit dem Electrometer in Verbindung gesetzt war; die Belichtung, die immer eine halbe Minute nach der ersten Ablesung, also nach der Ableitung der äusseren Platte begann, dauerte bei den Versuchen 1° eine halbe Minute, bei den Versuchen 2° aber zwei Minuten.

Ich habe endlich auch den Einfluss der Belichtung im Augenblicke der Erdverbindung der äusseren Platte dadurch zu erforschen gesucht, dass ich, nachdem ich die erste Ablesung, zwei Minuten nach der Uebertragung der Electrometerladung auf die innere Platte, gemacht hatte, ein und eine halbe Minute später die Belichtung begann, am Ende der vierten Minute die äussere Platte ableitete und endlich eine halbe Minute später die Belichtung schloss; die am Ende der zweiten, sechsten und achten Minute erfolgten Ablesungen ergaben für eine positive Electrometerladung:

0,5471 0,4927—0,0544 0,4849—0,0078

und für eine gleich grosse negative Electrometernadel:

0,5453 0,5032—0,0421 0,4967—0,0065.

Aus allen diesen Beobachtungen zog ich den Schluss, dass eine Belichtung der beiden Platten in der von mir vorgenommenen Art und Weise die Erscheinungen an der geladenen inneren Condensatorplatte nicht wesentlich abändert. Die im allgemeinen etwas grösseren Verluste bei Belichtung liessen sich sehr wohl auf Rechnung der infolge der Erwärmung eintretenden Luftbewegungen und der Verbrennungsproducte der Lampe setzen; der Betrag ihrer Mehrung überstieg nie den Rang der Zerstreuungszahlen.

4. Der Umstand, dass die letztgenannten Störungen, welche der Gebrauch meiner Lampe mit sich brachte, sich als so geringfügig erwiesen, veranlasste mich, eine einzige Thatsache, die alle vorhergehenden Versuche zu bestätigen scheinen, und die darin besteht, dass der Einfluss der Belichtung auf negative Ladungen kleiner ist als auf positive, unter günstigeren Bedingungen näher zu verfolgen. Zu diesem Behufe entfernte ich den Condensator bis auf seine wohl isolirte innere Platte, eine vergoldete Messingplatte, verband diese wie vorher mit einem der Quecksilbernäpfchen, um auf sie beliebige Electrometerladungen übertragen zu können, und stellte ihr direct gegenüber unter den gleichen Schutzmaassregeln die Lampe so auf, dass der Lichtpunkt der letzteren vom Mittelpunkte der ersteren eine Entfernung von 19 cm besass.

Als ich nun wieder zwei Minuten nach der Uebertragung der früheren Electrometerladung die Platte eine halbe Minute belichtete, zeigte sich ein sehr starker Einfluss der Belichtung, nämlich eine ziemlich bedeutende Entladung der Platte, die für eine negative Ladung derselben ungleich schwächer war als für eine positive. So erhielt ich z. B. in einem Satze von Versuchen:

	für eine positive Ladung		für eine negative Ladung
1°	0,5706	1°	0,5640
	0,4834—0,0872		0,5043—0,0597
	0,4793—0,0041		0,4967—0,0076
	0,4740—0,0053		0,4898—0,0069
2°	0,5716	2°	0,5645
	0,4933—0,0783		0,5096—0,0549
	0,4855—0,0078		0,4995—0,0101
	0,4793—0,0062		0,4928—0,0067

als Ablesungen am Ende der zweiten, vierten, sechsten und achten Minute nach der Uebertragung der Ladung mit den beigesetzten Differenzen.

Um mich auch über den Einfluss der Entfernung des Lichtpunktes von der Platte zu unterrichten, stellte ich dieselben Versuche bei verschiedenen Werthen derselben an; in dieser Weise erhielt ich:

für eine positive Ladung	für eine negative Ladung
bei einer Entfernung des Lichtpunktes von der Platte = 19 cm:	
0,5636	0,5564
0,4749—0,0887	0,5001—0,0563
0,4677—0,0072	0,4913—0,0088
bei einer Entfernung des Lichtpunktes von der Platte = 22 cm:	
0,5599	0,5586
0,5285—0,0314	0,5350—0,0236
0,5218—0,0067	0,5269—0,0081
bei einer Entfernung des Lichtpunktes von der Platte = 25 cm:	
0,5665	0,5611
0,5479—0,0186	0,5456—0,0155
0,5389—0,0090	0,5363—0,0093

als Ablesungen am Ende der zweiten, vierten und sechsten Minute mit den beigesetzten Differenzen. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Wirkung der Strahlen mit wachsender Entfernung des Lichtpunktes von der Platte sehr rasch abnimmt; unter sonst gleichen Verhältnissen ist sie aber auch hier für eine negative Ladung geringer als für eine positive. Dieselbe Regel bewährt sich auch bei grösseren Entfernungen, bei denen ich aber wegen des raschen Sinkens der Verlustzahlen eine Belichtungszeit von einer Minute eintreten und erst vier Minuten nach der ersten Ablesung eine zweite Ablesung folgen liess, um die Belichtung gleichmässig durchführen zu können. So erhielt ich z. B. für eine Entfernung von 38 cm des Lichtpunktes von der Platte:

bei einer positive Ladung	bei einer negativen Ladung
0,5628	0,5566
0,5435—0,0193	0,5417—0,0149
0,5376—0,0059	0,5358—0,0059
0,5337—0,0039	0,5300—0,0058

als Ablesungen am Ende der zweiten, sechsten, achten und zehnten Minute nach Uebertragung der Electrometerladung mit den beigesetzten Differenzen.

Auch den Einfluss der Dauer der Belichtung, den ich schon bei den vorhergehenden Versuchen verwerthete, suchte ich in grossen Zügen wenigstens festzustellen, da einer eingehenderen Untersuchung desselben die Natur meiner Lichtquelle nicht günstig war. Da die Zerstreuungszahlen nichts Auffälliges boten, so führe ich hier nur die Ladungsverluste

an, die innerhalb vier Minuten beobachtet wurden, entsprechend einer innerhalb derselben vorgenommenen Belichtung von:

5 Secunden	0,0367	0,0294
$^1/_2$ Minute	0,0887	0,0661
1 „	0,3948	0,0839

wobei sich die erste Verticalreihe auf eine positive, die zweite auf eine negative Ladung bezieht, und die Entfernung des Lichtpunktes von der Platte 19 cm betrug.

Um den auch hier unverkennbar hervortretenden Einfluss der Natur der Ladung der Platte auf die Wirkung des Lichtes noch in einer Form kennen zu lernen, liess ich in zwei aufeinander folgenden Versuchen vom Ende der zweiten Minute nach der Uebertragung der Electrometerladung an, nachdem ich das Vorhandensein der üblichen Ladung des Systems in diesem Augenblicke constatirt hatte, fünf Minuten lang das Licht auf die geladene Platte wirken; die Schlussablesung ergab bei einer positiven Ladung 0,3238, bei einer negativen Ladung 0,3684: die stetige Beobachtung des Vorganges machte mir den Eindruck, als ob die Einwirkung des Lichtes beständig geringer würde.

5. Ich bin mir viel zu lebhaft der Unvollkommenheit und Unvollständigkeit der mitgetheilten Ergebnisse bewusst, als dass ich schon jetzt eine Erklärung derselben versuchen könnte. Aus demselben Grunde will ich auch sowohl den Widerspruch, in dem sie mit den Resultaten von Hallwachs[1]) zu stehen scheinen, als auch den Zusammenhang, in den man sie mit den Resultaten von Koch[2]) bringen könnte, zunächst nicht näher berühren. Indem ich aber in dieser Weise die allgemeine Discussion meiner Ergebnisse erst nach der erneuten Durcharbeitung derselben vorzunehmen gedenke, möchte ich doch jetzt schon mit einigen Worten auf eine Ursache eingehen, die man der Erklärung der von mir constatirten Hauptthatsache zu Grunde legen könnte.

Gegen die Annahme, der von mir beobachtete Ladungsverlust der Platte durch die Belichtung rühre von den Ver-

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33.** p. 301. 1888.
2) K. R. Koch, Wied. Ann. **33.** p. 454. 1888.

brennungsproducten der Lampe her, sprechen zunächst einmal meine Versuche mit schräger Belichtung der beiden Platten. Dagegen könnte man den Einwand erheben, dass bei meinen Versuchen mit der einen Platte die Anzahl der Angriffspunkte, was ich gerne zugebe, beträchtlich vergrössert sei. Aber auch dieser Einwand verliert sehr an Gewicht, wenn man die bei meinen Versuchen angegebenen Zerstreuungszahlen betrachtet. Wie wenig dieselben in der That durch die vorhergehende Belichtung beeinflusst worden sind, will ich näher noch an einem ausgezeichneten Beispiele zeigen. Als ich in einer Entfernung des Lichtpunktes von der Platte = 19 cm die beiden in 4. zuletzt angegebenen, je fünf Minuten lang währenden Belichtungsversuche durchführte, die jedenfalls mehr Verbrennungsproducte in die Luft brachten, als ein jeder andere Versuch, stellte ich kurz vor ihrem Beginne und kurz nach ihrer Beendigung zwei unbelichtete Versuche mit der Platte an und erhielt als Ablesungen am Ende der zweiten, vierten und sechsten Minute:

0,5640	0,5591
0,5552—0,0088	0,5516—0,0075
0,5491—0,0061	0,5471—0,0045

Die hier angegebenen Zerstreuungszahlen lassen auch nicht den leisesten Einfluss des langen Belichtungsprocesses erkennen.

VII. *Bemerkungen zu den Phasenänderungen des von durchsichtigen Körpern in der Nähe des Polarisationswinkels partiell reflectirten Lichtes; von Paul Volkmann.*

Die Entdeckung der elliptischen Polarisation des von durchsichtigen Körpern in der Nähe des Polarisationswinkels reflectirten Lichtes durch Jamin[1], sowie der schöne experimentelle Nachweis, dass es an isotropen Medien wesentlich

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3). **29.** p. 263. 1850; **30.** p. 257. 1850; **31.** p. 165. 1851.

die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente des reflectirten Lichtes ist, welche mit einer Phasenänderung behaftet ist, durch Wernicke[1]) haben über die in der theoretischen Optik insbesondere durch F. E. Neumann, Mac Cullagh und G. Kirchhoff eingeführten Grenzbedingungen und die daraus abgeleiteten Amplitudengesetze theilweise zu Bemerkungen Veranlassung gegeben, welche mir den thatsächlichen Verhältnissen nicht zu entsprechen scheinen.

Diese Amplitudengesetze müssen noch immer als eine ausserordentlich starke Annäherung an die Wirklichkeit aufgefasst werden und enthalten, worauf man bisher keinen zu grossen Werth gelegt zu haben scheint, gleichfalls bis zu einem angenäherten Grade die beobachtete Phasenänderung einer halben Wellenlänge für die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente des reflectirten Lichtes.

Diese Amplitudengesetze werden von der experimentellen Forschung gegenwärtig um so weniger entbehrt werden können, als dieselben für jeden Versuch einer allgemeinen Ausdehnung der Jamin'schen Beobachtungen auf die Reflexion an optisch anisotropen und circularpolarisirenden Medien geeignet erscheinen, Gesichtspunkte zu liefern, welche bei so verwickelten Verhältnissen, wie sie dann in Betracht kommen, nicht unwillkommen sein dürften.

Wenn ich mir im Folgenden diese Gesichtspunkte auseinander zu setzen erlaube, verhehle ich mir dabei die Schwierigkeit nicht, dass dieselben in vielen Fällen eine experimentelle Anordnung vorschreiben, welche sich mit den bisher bekannten Beobachtungsmethoden nicht ganz vertragen wird. Vorausgesetzt sind vollkommen reine Oberflächen, in deren Herstellung die Technik ja einige Fortschritte erreicht zu haben scheint, jedenfalls werden Controlbeobachtungen über die unveränderte Reinheit der Oberfläche unerlässlich bleiben.

Ich beginne mit der Reflexion an optisch isotropen Mitteln:

Fällt unter dem Einfallswinkel i_1 bei einem Polarisations-

1) W. Wernicke, Wied. Ann. **25.** p. 203. 1885; **30.** p 452. 1887.

azimut Θ gegen die Einfallsebene linear polarisirtes Licht mit der Amplitude τ in einem isotropen Medium auf die Oberfläche eines zweiten isotropen Mediums, so liefert die Reflexionstheorie[1]) von Fresnel und Neumann für die parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componenten der reflectirten Welle die bekannten Ausdrücke:

$$\tau_1 \cos \Theta_1 = \pm \tau \cos \Theta \frac{\sin(i_1 - i_2)}{\sin(i_1 + i_2)}, \quad \tau_1 \sin \Theta_1 = \mp \tau \sin \Theta \frac{\operatorname{tg}(i_1 - i_2)}{\operatorname{tg}(i_1 + i_2)}.$$

Hierin ist τ_1 die Amplitude, Θ_1 das Polarisationsazimut der reflectirten Welle, i_2 der Brechungswinkel. Die Vorzeichen bleiben unbestimmt, ohne sich, natürlich einmal festgesetzt, für die Reflexion an einer und derselben Oberfläche zu ändern. Es gehören die beiden oberen oder die beiden unteren Zeichen zusammen, wenn die reflectirte Welle als gerade Fortsetzung der einfallenden Welle gedacht wird.[2])

Die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente der reflectirten Welle liefert beim Durchgang durch den nach dem Brewster'schen Gesetze $i_1 + i_2 = \pi/2$ gegebenen Polarisationswinkel einen Vorzeichenwechsel der Amplitude, welcher sich in der Beobachtung als eine Phasenänderung von $\lambda/2$ darstellen muss. Diese Auffassung findet auch darin eine Bestätigung, dass, wenn wir von vornherein in die analytischen Ausdrücke für die reflectirte Welle eine Phasenänderung einführen, dieselbe sich zu 0 oder $\lambda/2$ bestimmt, nur unter dem Polarisationswinkel für die Componente senkrecht zur Einfallsebene unbestimmt bleibt.

Die Reflexionstheorie befindet sich also mit der Beobachtung darin in Uebereinstimmung, dass die parallel zur Einfallsebene polarisirte Componente von jeder Phasenänderung frei[3]) ist, dass allein die senkrecht zur Einfallsebene

1) Wir brauchen nicht zwischen Fresnel und Neumann zu unterscheiden; der vorliegende Gegenstand ist gänzlich ungeeignet, zwischen beiden Anschauungen eine Entscheidung herbeizuführen. Wernicke scheint hierin anderer Meinung zu sein. Ich bediene mich der Anschauung Neumann's.

2) In ähnlicher Weise verfügt L. Lorenz, Pogg. Ann. 118. p. 116. 1863, in entgegengesetzter Weise Neumann in seinen Vorlesungen. Ein principieller Unterschied liegt hierin nicht.

3) Zu demselben Resultat kommt im wesentlichen auch Lorenz

polarisirte Componente mit einer solchen, und zwar beim Durchgang durch den Polarisationswinkel in der gesammten Grösse von $\lambda/2$ behaftet ist.

Die Abweichung besteht darin, dass diese Phasenänderung, abgesehen von wenigen Substanzen (Alaun, Menilit), sich nicht plötzlich, sondern allmählich, allerdings immer noch in der Nähe des Polarisationswinkels und unter diesem selbst mit besonderer Stärke vollzieht, dass weiter die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente nach den Beobachtungen von Jamin und Wernicke auch unter dem Polarisationswinkel nie ganz verschwindet.

Ich definire daher im Anschluss an das Beobachtungsmaterial, aber auch in Anlehnung an die theoretisch vorliegende erste starke Näherung: Polarisationswinkel als den Winkel, unter dem natürliches Licht einfallen muss, damit das reflectirte Licht ein Maximum von Polarisation aufweist, und lasse es zunächst dahingestellt, ob der Polarisationswinkel auch als der Winkel definirt werden könnte, unter dem sich für die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente ein Maximum von Phasenänderung vollzieht (die Phasenänderung vielleicht den Werth $\lambda/4$ erreicht hat).

Ich gehe zur Reflexion an optisch anisotropen Mitteln über:

Für solche ist die Theorie von F. E. Neumann[1]) und Mac Cullagh[2]) ausgearbeitet worden. Ich bediene mich der zu dem vorliegenden Zweck besonders bequemen Terminologie von Mac Cullagh. Bei gegebenem Einfallswinkel i_1 gibt es für die einfallende und reflectirte Welle zusammengehörige Polarisationsazimute, welche nur eine gebrochene Welle zur Folge haben, die uniradialen Azimute. Man

unter der Annahme einer allmählichen Uebergangsschicht (Pogg. Ann. **111.** p. 460. 1860), eine Annahme, welche für den Zweck der vorliegenden Notiz einzuführen nicht nothwendig erscheint, so berechtigt dieselbe jedenfalls sonst ist.

1) F. E. Neumann, Abhandl. der Berliner Academie aus dem Jahre 1835.

2) Mac Cullagh, Coll. Works p. 145. 1880.

kann so von dem uniradialen Azimut der einfallenden Welle sprechen, welches der ordinären, und welches der extraordinären, gebrochenen Welle zugehört. Fällt Licht unter einem beliebigen Azimut polarisirt auf, so zerlegt man dasselbe in Componenten nach den uniradialen einfallenden Azimuten, um für die reflectirte Welle die beiden Componenten nach den uniradial reflectirten Azimuten wieder zusammenzusetzen.

Bezeichnen wir mit $\tau\,\tau_1$ die Amplituden der uniradialen Componenten der einfallenden und reflectirten Welle, mit $\Theta\,\Theta_1$ die Polarisationsazimute derselben gegen die Einfallsebene, mit τ_2 die Amplitude, mit Θ_2 das Polarisationsazimut der zugehörenden einen gebrochenen Welle, endlich mit i_2 den Brechungswinkel und mit ε den Winkel, welchen der zur gebrochenen Welle zugehörende Strahl mit der Wellennormale bildet, dann bestehen die Beziehungen[1]:

$$\begin{aligned}
(\tau\cos\Theta \pm \tau_1\cos\Theta_1)\cos i_1 &= \tau_2\cos\Theta_2\cos i_2,\\
(\tau\cos\Theta \mp \tau_1\cos\Theta_1)\sin i_1 &= \tau_2\cos\Theta_2\sin i_2,\\
\tau\sin\Theta \pm \tau_1\sin\Theta_1 &= \tau_2\sin\Theta_2\quad,\\
(\tau\sin\Theta \mp \tau_1\sin\Theta_1)\cos i_1\sin i_1 &= \tau_2(\sin\Theta_2\cos i_2\sin i_2 + \sin^2 i_2\operatorname{tg}\varepsilon)
\end{aligned}$$

oder in Bezug auf die reflectirte Amplitude aufgelöst:

$$\tau_1\cos\Theta_1 = \pm\tau\cos\Theta\frac{\sin(i_1-i_2)}{\sin(i_1+i_2)} = \pm\tau_2\cos\Theta_2\frac{\sin(i_1-i_2)}{\sin 2i_1}.$$

$$\begin{aligned}
\tau_1\sin\Theta_1 &= \mp\tau\sin\Theta\frac{\sin(i_1-i_2)\cos(i_1+i_2) - \sin^2 i_2\operatorname{tg}\varepsilon/\sin\Theta_2}{\cos(i_1-i_2)\sin(i_1+i_2) + \sin^2 i_2\operatorname{tg}\varepsilon/\sin\Theta_2}\\
&= \mp\tau_2\sin\Theta_2\left[\frac{\sin(i_1-i_2)\cos(i_1+i_2)}{\sin 2i_1} - \frac{\sin^2 i_2}{\sin 2i_1}\operatorname{tg}\varepsilon/\sin\Theta_2\right].
\end{aligned}$$

Wir erkennen:

Die senkrecht zur Einfallsebene zerlegte Componente jeder einzelnen uniradialen Schwingung der reflectirten Welle liefert beim Durchgang durch einen gewissen Einfallswinkel einen Vorzeichenwechsel der Amplitude, welcher sich in der Beobachtung als eine Phasenänderung von $\lambda/2$ darstellen wird. Dieser Winkel ist gegeben durch die Beziehung:

$$(1)\qquad \sin(i_1-i_2)\cos(i_1+i_2) - \sin^2 i_2\operatorname{tg}\varepsilon/\sin\Theta_2 = 0.$$

Insofern es zwei uniradiale Azimute der reflectirten Welle im allgemeinen gibt, werden daher zwei verschiedene

1) Mac Cullagh, Coll. Works p. 182. 1880.

Einfallswinkel existiren, für welche theoretisch eine Phasenänderung von $\lambda/2$ gefolgert werden kann.

Davon zu unterscheiden ist der Polarisationswinkel, welcher im Neumann'schen Sinne als der Einfallswinkel zu definiren ist, für den die beiden uniradialen Azimute der reflectirten Welle zusammenfallen, nämlich:

$$(2)\quad \begin{cases} \operatorname{tg}\Theta_2 \cos(i_1 + i_2) - \dfrac{\sin^2 i_2}{\sin(i_1 - i_2)} \operatorname{tg}\varepsilon / \cos\Theta_2 \\ = \operatorname{tg}\Theta_2' \cos(i_1 + i_2') - \dfrac{\sin^2 i_2'}{\sin(i_1 - i_2')} \operatorname{tg}\varepsilon' / \cos\Theta_2', \end{cases}$$

worin mit einem oberen Index die Grössen versehen sind, welche sich auf die zweite gebrochene Welle beziehen.

Noch mag hervorgehoben werden, dass im Falle senkrecht zur Einfallsebene polarisirtes Licht auf eine anisotrope Fläche fällt — abgesehen von ganz speciellen Fällen — für die reflectirte Welle entsprechend den beiden uniradialen Schwingungen zwei Componenten senkrecht zur Einfallsebene existiren, welche unabhängig voneinander ihre Phasendifferenz aufweisen, und welche sich unter keinem Einfallswinkel zur Intensität 0 superponiren. In dieser Superposition der beiden Componenten wird für die Beobachtung die hauptsächlichste Schwierigkeit bestehen, die im Folgenden entwickelten Gesichtspunkte zu prüfen.

Nachdem die Beobachtungen von Jamin und Wernicke an isotropen Mitteln vorliegen, darf man wohl mit ziemlicher Sicherheit unter Anlehnung an die Theorie sagen, dass sich das Beobachtungsmaterial an anisotropen Körpern in folgender Weise gestalten wird, vorausgesetzt, dass es gelingt, die rein experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden:

Die Beobachtung dürfte in Uebereinstimmung mit der Theorie den Nachweis führen, dass im wesentlichen alle parallel zur Einfallsebene polarisirten Componenten der reflectirten Welle von jeder Phasenänderung frei sind, dass nur die senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componenten, und zwar zweimal im allgemeinen theilweise, nur bei uniradialen Azimuten vollständig in der Gesammtgrösse von $\lambda/2$ damit behaftet sein können. Die Beobachtung wird ebenso in Abweichung von der Theorie wohl ergeben, dass diese

Phasenänderung bei den meisten Substanzen sich nicht plötzlich, sondern allmählich, allerdings in der Nähe der durch die Gleichung (1) definirten Einfallswinkel und unter diesen selbst mit besonderer Stärke vollzieht, dass weiter auch unter diesem Winkel die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente jeder einzelnen zugehörigen uniradial reflectirten Schwingung nicht ganz verschwindet.

In Anlehnung an die theoretisch vorliegende erste starke Näherung werden wir nach (2) definiren: Polarisationswinkel als den Winkel, unter dem natürliches Licht auffallen muss, damit das reflectirte Licht ein Maximum von Polarisation aufweist.

Von dem so definirten Polarisationswinkel zu unterscheiden sind die durch (1) gegebenen Winkel, unter denen sich für die senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componenten der einzelnen zugehörigen uniradial reflectirten Schwingungen ein Maximum von Phasenänderung vollzieht (die Phasenänderung vielleicht den Werth $\lambda/4$ erreicht).

Indem diese Winkel mit dem Polarisationswinkel im allgemeinen nicht zusammenfallen, dürfte die Beobachtung ergeben, dass der Grad von erreichbarer Polarisation in diesen allgemeinen Fällen durch Reflexion unter dem Polarisationswinkel an anisotropen Medien ein höherer ist, als durch Reflexion an isotropen Flächen.

Zur experimentellen Prüfung der im Vorhergehenden entwickelten Gesichtspunkte werden anisotrope Mittel um so geeigneter sein, eine je stärkere Doppelbrechung dieselben aufweisen. Insofern die Doppelbrechung bei den durch die Natur uns gegebenen Medien niemals eine grosse ist, werden die durch die Gleichungen (1) und (2) definirten Einfallswinkel niemals sehr weit auseinander fallen, die zu erwartenden Erscheinungen sich also stets in der Nachbarschaft des Polarisationswinkels abspielen.

Am geeignetsten für die Beobachtung erscheint Kalkspath. In den speciellen Fällen, für welche allein bisher einige Beobachtungen von Jamin vorliegen, in denen die optische Axe in der Einfallsebene oder senkrecht dazu liegt, wird allerdings ein guter Theil der oben charakterisirten

Merkmale verloren gehen. In dem ersten Falle wird eine Phasenänderung der verticalen Componente zu erwarten sein nur für die uniradiale Schwingung, welche der extraordinären Welle zugehört, in dem zweiten Falle nur für die uniradiale Schwingung, welche der ordinären Welle zugehört. In beiden Fällen rückt der Polarisationswinkel mit dem Winkel zusammen, für welchen ein Maximum von Phasenänderung sich voraussehen lässt.

Zur Herstellung der oben charakterisirten Polarisationserscheinungen, welche das an der Oberfläche anisotroper Mittel in der Nähe des Polarisationswinkels reflectirte Licht darbietet, werden vielleicht mittlere Lagen am geeignetsten sein.

Ich habe für eine künstlich angeschliffene Kalkspathfläche, deren optische Axe unter $+45^0$ gegen die Einfallsebene geneigt in der Oberfläche selbst liegt, nach den bekannten Formeln von F. E. Neumann die Rechnung für die Natriumlinie D (die Hauptbrechungsexponenten sind nach Rudberg $1/a = 1{,}65850$, $1/c = 1{,}48635$) durchgeführt und theile die Resultate mit:

Der Polarisationswinkel bestimmt sich zu $56^0\,20'$, die zugehörigen Brechungswinkel und Polarisationsazimute der ordinär und extraordinär gebrochenen Welle sind:

$$i_2 = 30^0\ \ 7{,}3', \qquad \Theta_2 = \ \ 49^0\ \ 8{,}5',$$
$$i_2' = 33\ \ 28{,}3, \qquad \Theta_2' = -39\ \ 50{,}1.$$

Die zugehörenden uniradialen Azimute der einfallenden Welle berechnen sich zu:

$$\Theta = 46^0\ \ 3{,}2', \qquad \Theta' = -38^0\ 34{,}4';$$

die zugehörenden uniradialen Azimute der reflectirten Welle, welche für den Polarisationswinkel zusammenfallen:

$$\Theta_1 = \Theta_1' = 4^0\ 5{,}3'.$$

Die Einfallswinkel, in deren Nachbarschaft die vertical zur Einfallsebene genommenen Componenten für eine einzelne uniradiale Schwingung der reflectirten Welle voraussichtlich ein Maximum von Phasenänderung aufweisen werden, berechnen sich zu:

$$i_1 = 58^0\ 54{,}7', \qquad i_1' = \ \ 53^0\ \ 4{,}6'.$$

Dazu gehören die Brechungswinkel:

$$i_2 = 31^0\ \ 5{,}3', \qquad i_2' = \ \ 32^0\ \ 1{,}8'$$

die Polarisationsazimute der gebrochenen Welle:

$$\Theta_2 = 49^0\ 25{,}4', \qquad \Theta_2' = -40^0\ 17{,}4',$$

die uniradialen Azimute der einfallenden Welle:

$$\Theta\ = 45^0\ 55{,}3', \qquad \Theta' = -39^0\ 15{,}5',$$

die uniradialen Azimute der reflectirten Welle $\Theta_1\ \Theta_1'$ sind, wie das der ganzen Rechnung zu Grunde liegt, in beiden Fällen 0^0.

Die beiden Einfallswinkel, unter denen sich ein Maximum von Phasenänderung vollziehen soll, liegen in dem durchgerechneten Beispiel um $5^0\ 50'$ auseinander, eine Differenz, deren Grösse hoffen lässt, auch in Beobachtungen merkliche Spuren zu zeigen; allerdings sind die zugehörigen uniradialen Azimute der einfallenden Welle für die Jamin'sche Beobachtungsmethode nicht eben günstig.

Ich behandle endlich die Reflexion an circularpolarisirenden Mitteln. Ich werde für solche in diesen Annalen im Anschluss an die darauf bezüglichen Arbeiten von Mac Cullagh die Differentialgleichungen der Lichtbewegung und die Grenzbedingungen demnächst mittheilen.

Ich beginne zunächst mit optisch isotropen circularpolarisirenden Mitteln. Lassen wir unter dem Einfallswinkel i_1 und dem Azimut Θ linearpolarisirtes Licht mit der Amplitude τ auf ein solches Mittel fallen, so folgen aus der Rechnung für die reflectirte Lichtbewegung die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
N\tau_1 \cos\Theta_1 \cos\delta_1 &= \pm\,\tau \cos\Theta\,.\,A,\\
N\tau_1 \cos\Theta_1 \sin\delta_1 &= \mp\,\tau \sin\Theta\,.\,B,\\
N\tau_1 \sin\Theta_1 \cos\delta_1' &= \pm\,\tau \sin\Theta\,.\,C,\\
N\tau_1 \sin\Theta_1 \sin\delta_1' &= \pm\,\tau \cos\Theta\,.\,D.
\end{aligned}$$

Hierin bedeuten:

$$\begin{aligned}
N &= \big(\cos(i_1 - i_2) + \cos(i_1 - i_2')\big)\sin(i_1 + i_2)\sin(i_1 + i_2'),\\
A &= \sin(i_1 + i_2)\cos(i_1 - i_2)\sin(i_1 - i_2')\\
&\quad + \sin(i_1 + i_2')\cos(i_1 - i_2')\sin(i_1 - i_2),\\
B &= \sin 2i_1 \sin(i_2 - i_2'),
\end{aligned}$$

$$C = \sin(i_1 - i_2)\cos(i_1 + i_2)\sin(i_1 + i_2') + \sin(i_1 - i_2')\cos(i_1 + i_2')\sin(i_1 + i_2),$$
$$D = \tfrac{1}{2}\sin 2i_1\,(\sin 2i_2 - \sin 2i_2');$$

$\tau_1 \cos\Theta_1$ und $\tau_1 \sin\Theta$ die Componenten der reflectirten Amplitude parallel und senkrecht zur Einfallsebene, $\delta_1\,\delta_1'$ die zugehörigen Phasenänderungen; i_2 und i_2' die nur sehr wenig sich unterscheidenden Brechungswinkel. Diese Relationen befinden sich mit den auf anderem Wege von W. Voigt[1]) abgeleiteten Ausdrücken in vollständiger Uebereinstimmung.

Indem hier die Phasenänderungen von vornherein analytisch eingeführt sind, werden wir auch hier direct durch dieselben die Näherung an die Beobachtungen erwarten dürfen, welche wir früher durch Deutung des Vorzeichenwechsels der verticalen Amplitudencomponente erhielten.

Wir erhalten zunächst das bemerkenswerthe Resultat, dass die Grösse der Phasenänderung ganz allgemein von dem Polarisationsazimut der einfallenden Welle abzuhängen scheint. Berücksichtigen wir aber, dass die Doppelbrechung an circularpolarisirenden Medien nur eine sehr geringe ist, dass also $i_2' - i_2 = \varepsilon$ nur eine sehr kleine Grösse darstellt, so bemerken wir, dass für die parallel zur Einfallsebene reflectirte Componente die Phasenänderung nur für ein Polarisationsazimut der einfallenden Welle in der Nähe von $\Theta = \pm\pi/2$ der Beobachtung zugängliche Werthe annehmen könnte, wenn nicht zugleich die Amplitudencomponente parallel zur Einfallsebene ausserordentlich schwach würde. Für die senkrecht zur Einfallsebene reflectirte Componente können wir analoge Bemerkungen für ein Polarisationsazimut der einfallenden Welle in der Nähe von $\Theta = \pm 0$ machen. Es ist zweifelhaft, ob für diese Phasenänderungen die Beobachtung Andeutungen geben kann.

Dagegen lassen unsere Formeln für die senkrecht zur Einfallsebene reflectirte Componente eine auch durch die Beobachtung wahrnehmbare Phasenänderung in der Nähe des durch $i_1 + i_2 = \frac{1}{2}\pi$ definirten Einfallswinkels erwarten. Setzen wir:

1) W. Voigt, Wied. Ann. **21.** p. 532. 1884.

$$i_1 + i_2 = \frac{\pi}{2} + \varDelta, \quad \text{also:} \quad i_1 + i_2' = \frac{\pi}{2} + \varDelta + \varepsilon,$$

wo auch $\varDelta$ eine kleine Grösse sei, so werden:

$$C = -(\varepsilon + 2\varDelta)\sin(i_1 - i_2),$$
$$D = +\frac{\varepsilon}{2}\sin 2(i_1 - i_2), \qquad N = 2\cos(i_1 - i_2),$$

$$\operatorname{tg}\delta_1' = -\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 2\varDelta}\cos\Theta\cos(i_1 - i_2).$$

Je nachdem das isotrope circularpolarisirende Medium ein rechts- oder linksdrehendes ist, gibt dieser Ausdruck die erreichte Phasenänderung $\frac{1}{4}\lambda$ an für den durch die Gleichung $\varDelta = -$ oder $+\frac{1}{2}\varepsilon$ definirten Einfallswinkel, ein Unterschied zwischen rechts und linksdrehenden Medien, welcher bei der Kleinheit von ε der Beobachtung entgehen wird. Dagegen dürfte sich in dem Sinne der Phasenänderung ein Einfluss von rechts- und linksdrehenden Medien wohl nachweisen lassen, und die Grösse der Phasenänderung als abhängig von der Grösse und dem Vorzeichen der Einfallsazimutes Θ ergeben; allerdings wird man bei der Jamin'schen Beobachtungsweise in der Wahl des Einfallsazimutes an ein beschränktes Intervall gebunden sein.

Wir definiren auch hier Polarisationswinkel als den Winkel, unter dem natürliches Licht auffallen muss, damit das reflectirte Licht ein Maximum von Polarisation aufweist. Es wird der Winkel sein, für den das Hauptpolarisationsazimut der reflectirten Welle Θ_1 von dem Azimut der einfallenden Welle unabhängig wird. Der allgemeine Ausdruck:

$$\operatorname{tg}^2\Theta_1 = \frac{C^2\sin^2\Theta + D^2\cos^2\Theta}{B^2\sin^2\Theta + A^2\cos^2\Theta}$$

wird von Θ unabhängig, wenn:

$$A^2C^2 - B^2D^2 = 0.$$

Thatsächlich fällt auch dieser so definirte Polarisationswinkel nicht mit dem Einfallswinkel zusammen, für welchen die verticale Amplitudencomponente ein Maximum von Phasenänderung ergibt. Der Beobachtung wird aber der Unterschied dieser beiden Winkel völlig entgehen, fallen dieselben doch schon nach der ersten Annäherung in den durch $\varDelta = -\frac{1}{2}\varepsilon$ definirten Einfallswinkel zusammen, welchen die

Beobachtung schwerlich von dem durch $i_1 + i_2 = \frac{1}{2}\pi$ definirten wird trennen können. Ebenso wird die geringe Abweichung, unter der beim Polarisationswinkel das Polarisationshauptazimut gegen die Einfallsebene geneigt ist — und zwar in entgegengesetztem Sinne bei rechts- und linksdrehenden Medien — der Beobachtung entgehen.

Ich schliesse mit einigen Bemerkungen über die Phasenänderungen bei der Reflexion an optisch anisotropen circularpolarisirenden Mitteln. Ein besonderes Interesse gewährt der Fall, in dem für Incidenzen in der Nähe des Polarisationswinkels die beiden gebrochenen Wellennormalen in die Nähe der optischen Axe fallen.

Die Rechnung zeigt, dass die Verhältnisse dann doch ungleich verwickelter werden, als es auf den ersten Blick erscheinen mag. Der Unterschied zwischen circularpolarisirenden isotropen und anisotropen Mitteln ist in der Polasation der letzteren begründet, und so tritt dann hier sofort die Frage nach der Existenz uniradialer Azimute für die einfallende und reflectirte Welle in den Vordergrund.

Eine vorläufig angestellte Untersuchung scheint die Möglichkeit zu zeigen, dass zur Feststellung eines unterscheidenden Einflusses von rechts- und linksdrehendem Bergkrystall auf die Phasenänderung des reflectirten Lichtes in beiden Fällen eine ganz genaue Kenntniss der Lage der optischen Axe gegen die spiegelnde Grenzfläche nothwendig werden kann, insbesondere ob von dem Einfallsloth gerechnet die optische Axe diesseits oder jenseits der gebrochenen Wellennormalen liegt.

Ich werde auf eine diesbezügliche genaue theoretische Untersuchung in einer späteren Arbeit zurückkommen. In dieser Note halte ich eine solche für um so weniger nothwendig, als den Folgerungen gegenüber, welche K. Schmidt[1]) aus seinen Beobachtungen gezogen hat, abgesehen von meinen Andeutungen noch immer der Einwand von W. Voigt[2]), die Reinheit der Oberfläche betreffend, besteht.

1) K. Schmidt, Wied. Ann. **29.** p. 451. 1886.

2) W. Voigt, Wied. Ann. **30.** p. 190. 1887.

Wenn es mir durch vorstehende Bemerkungen gelungen sein sollte, zu weiteren experimentellen Untersuchungen der Phasenänderung bei partieller Reflexion an durchsichtigen, insbesondere an anisotropen Mitteln nach obigen Gesichtspunkten womöglich unter Anwendung verschiedener Methoden anzuregen, so würde ich den Zweck dieser Note vollkommen erfüllt sehen, auch wenn die Beobachtung (an absolut reinen Flächen) zu Abweichungen führen sollte. Nach der Jamin'schen Methode hat eine einschlägige Arbeit Hr. Dr. K. Schmidt in unserem mathematisch-physikalischen Laboratorium in Aussicht genommen.

Königsberg i. Pr., 12. April 1888.

Nachtrag. Ich verdanke Hrn. Geh. Rath v. Helmholtz die Kenntniss einer nach Abschluss meiner Arbeit erschienenen Dissertation von R. Ritter „Ueber die Reflexion des Lichtes an parallel zur optischen Axe geschliffenem Quarz". Der Verfasser beschränkt sich auf die Untersuchung der beiden Fälle, in denen die optische Axe parallel und senkrecht zur Einfallsebene steht. Die Resultate befinden sich in vollständiger Uebereinstimmung mit den von mir in vorstehender Arbeit theoretisch entwickelten Folgerungen.

Königsberg i. Pr., 26. Mai 1888.

VIII. *Ueber die Electrisirung von Metallplatten durch Bestrahlung mit electrischem Licht; von Wilhelm Hallwachs.*[1]

Am Schlusse einer vor Kurzem veröffentlichten Arbeit[2] hatte ich erwähnt, dass sich, nach Vorversuchen zu urtheilen, Metallplatten bei der Bestrahlung mit electrischem Licht electrostatisch laden. Dass es sich dabei nicht um Ladungen auf Potentiale, welche mit dem Goldblattelectroskop zu er-

1) Aus den Gött. Nachr. mitgetheilt vom Verfasser.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33**. p. 301. 1888.

kennen sind, handeln konnte, zeigte sich gleich anfangs. Um auch einen entscheidenden Aufschluss darüber zu erhalten, ob nicht wenigstens eine mit empfindlicheren Electrometern erkennbare Ladung stattfände, wurden die endgültigen Versuche folgendermassen angeordnet. Die zu beleuchtende, kreisförmige Metallplatte von 8 cm Durchmesser hing an einem isolirten Draht im Inneren eines cylindrischen, mit der Axe horizontal liegenden Gefässes aus Eisenblech von 50 cm Länge und 37 cm Durchmesser. Das Eisenblech besass eine alte, mit etwas Rost bedeckte Oberfläche und stand an einer blank geputzten Stelle mit einer Erdleitung in metallischer Verbindung. Der Aufhängedraht der Platte führte durch zur Erde abgeleitete Messingröhren isolirt hindurch zu einem Hankel'schen Electrometer, das seiner geringen Capacität wegen für diese Versuche gewählt wurde. In dem Deckel des Eisenblechcylinders befand sich eine kreisförmige Oeffnung von etwa 8 cm Durchmesser, welche die Strahlen der Bogenlampe zu der im Inneren hängenden Platte hindurchliess. Diese Oeffnung bedeckte ein Stück Messingdrahtnetz, um eine merkliche Influenz der Lampe auf die zu beleuchtende Platte zu verhindern, ohne die Wirkung der Lichtstrahlen auf dieselbe auszuschliessen. Das letztere Verhalten war nach früheren Versuchen[1]) zu erwarten und bestätigte sich auch für die hier in Rede stehende Erscheinung. Der Lichtbogen hatte einen Abstand von 45 cm von der Platte, die von ihm kommenden Strahlen gingen vor ihrem Eintritt in die Blechhülle durch ein Diaphragma von 6 cm Durchmesser.

Die Hülle war aus verrostetem Eisenblech hergestellt, damit ihr Contactpotential gegen die einzuhängenden Metallplatten immer negativ wäre. Nur in diesem Falle konnten die Potentialerhöhungen, welche das Electrometer angab, eindeutig erklärt werden. Denn wäre die Platte gegen die Hülle negativ gewesen, so würde eine Potentialerhöhung auch wegen der Fortführung der negativen Electricität durch die Beleuchtung[2]) eingetreten sein. War die Platte aber positiv gegen

1) W. Hallwachs, l. c p. 305.

2) Siehe die citirte Abhandlung.

die sie ganz umschliessende Hülle und besass infolge dessen eine positive Ladung, so konnte eine Potentialerhöhung nur dadurch erklärt werden, dass auf der Platte positive Electricität durch die Beleuchtung erzeugt wurde. Die Bestimmung einer Contactpotentialdifferenz nach einer früher[1]) angegebenen Methode ergab für verrostetes Eisen gegen frisch geputztes Zink — 1,2 Volt.[2])

Bedeckte nun eine Glimmerplatte die Oeffnung des Diaphragmas, durch welches die Lichtstrahlen auf die Platte fallen konnten, so blieb bei der Herstellung des Lichtbogens das Electrometer in Ruhe. Bei der Vertauschung der Glimmer- mit einer viel dickeren Marienglasplatte gab das Electrometer eine allmählich wachsende, positive Electrisirung anzeigende Ablenkung. Diese hörte sofort auf zu wachsen, wenn an die Stelle der Marienglasplatte wieder die Glimmerplatte trat. Das Ansteigen des Potentials kann also nicht von einer Influenzwirkung herrühren, auch kann dasselbe nicht auf eine Temperaturerhöhung zurückgeführt werden. Die vollständige Absorption der Wirkung durch Glimmer und die grosse Durchlässigkeit des Marienglases treten hier ebenso hervor wie bei dem früher beobachteten Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper, sodass die Electricitätserregung wahrscheinlich denselben Strahlen verdankt wird, wie jene Erscheinung.

Die Metalle, welche bis jetzt für die im Vorigen beschriebenen Versuche zur Anwendung gelangt sind, waren Zink, Messing und Aluminium. Bei allen dreien trat bei sehr gut geputzter Oberfläche positive Electrisirung beim Bestrahlen ein. Einigermassen alte Oberflächen zeigen die Erscheinung nicht mehr. Das Bestrahlen selbst drückt ebenfalls das Potential, bis zu welchem die Platten electrisirt werden können, herab, sodass bei jedem folgenden, mit derselben Oberfläche angestellten Versuch das zu erreichende

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **29.** p. 7. 1886.

2) Hrn. Prof. F. Kohlrausch möchte ich für die freundliche Erlaubniss, diese Bestimmung mit den früher gebrauchten Apparaten in seinem Institute auszuführen, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen.

Maximalpotential geringer wird, während der Anstieg zu demselben schneller erfolgt, und zwar ist die Abnahme stärker, wie wenn bei gleichem Zeitintervall zwischen zwei Versuchen die Platte unbeleuchtet bleibt. Das Maximalpotential betrug bei Zink etwas über ein Volt, bei Messing etwa ein Volt und bei Aluminium 0,5 Volt. Diese Angaben beziehen sich auf die höchsten Werthe, welche überhaupt bis jetzt erhalten worden sind, da sich die Maximalwerthe mit der Oberflächenbeschaffenheit ändern.

Weil die hier beschriebenen Versuche eine Unterbrechung erleiden mussten, habe ich mir erlaubt, das hauptsächlichste Resultat derselben einstweilen mitzutheilen. Ob die Electricitätserregung durch Bestrahlung mit electrischem Licht in directem Zusammenhang steht mit dem Electricitätsverlust electrostatisch geladener Körper bei der Bestrahlung, darüber kann ich noch gar nichts aussagen, da es mir bisher nicht ermöglicht war, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Darmstadt, 6. April 1888.

IX. *Einige Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. Ad. Blümcke: „Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlensäure;*

von Raoul Pictet.

Indem ich mir vorbehalte, in einem unter der Presse befindlichen Werke: „Die neuesten Erfahrungen über Kompressionskältemaschinen in Theorie und Praxis“ eine vollständige Kritik der obigen Abhandlung[1]) zu geben, beschränke ich mich hier auf die folgenden Bemerkungen:

1. In meiner ersten Arbeit über den betreffenden Gegenstand habe ich betont, dass die genaue chemische Zusammen-

---

1) Blümcke, Wied. Ann. **34.** p. 10. 1888.

setzung einer Flüssigkeit, welche bei —19° siedet, noch nicht festgestellt sei; das Verhältniss SO_2 zu CO_2 würde ich später bestimmen; — die Formel SCO_4 (analog derjenigen der wässerigen schwefligen Säure SO_3H_2, in welcher H_2O durch CO_2 ersetzt ist) sei nur als Fabrikmarke, aus Bequemlichkeit angenommen — das erkläre ich dort in klaren, präcisen Worten.

2. Der Hauptpunkt meiner Arbeit besteht in der Feststellung der Thatsache, dass die flüchtige Flüssigkeit, welche bei —19° siedet, bei einer Temperatur von +30° C. theoretisch 8 Atmosphären Spannung geben sollte, und dass sie in Wirklichkeit nur 4,5 Atmosphären Druck gibt.

Dies ist die Anomalie gegenüber dem Gesetze über die Dampfspannungen flüchtiger Flüssigkeiten.

3. An Stelle der von mir bei +30° C. gefundenen 4,5 Atmosphären hat Hr. Blümcke 4,6 Atmosphären gefunden.

Dieses Resultat differirt von dem meinigen weniger, als die Ergebnisse Regnault's selbst untereinander.

Bekanntlich erreichen in den drei von Regnault angestellten Beobachtungsreihen über die Dampfspannungen der wasserfreien schwefligen Säure die Unterschiede 0,324 Atmosphären bei einer Temperatur von etwa 48 bis 49° C., bei welchen auch wir Versuche angestellt haben.

4. Die Beobachtungen Blümcke's sind vermittelst eines Cailletet'schen Apparates vorgenommen worden. Die Gase sind hier in einem Glasrohre eingeschlossen, welches oben in einem Capillarrohr endigt. Während der Compression und der Verflüssigung der Gase ist das Endvolumen nur etwa der 300 oder der 400ste Theil des Anfangsvolumens. Jedes fremde Gas, von dem auch nur die allerkleinste Spur im Apparate zurückgeblieben wäre, kann hier Drucküberschreitungen von 1 bis 2 Atmosphären bedingen.

Hierauf beruhen auch die Abweichungen und vermeintlichen Quellen der Fehler, die Blümcke gefunden zu haben glaubt, der Fehler, welche allen derartigen mit dem Cailletet'schen Apparate vorgenommenen Messungen anhaften, welche direct aber nicht messbar sind.

5. Hrn. Blümcke's eigene Resultate bei Bestimmung

der Spannungen von SO_2 ergeben Abweichungen von 0,18 Atmosphären bis — bei 65° C. — 0,92 Atmosphären gegenüber den Resultaten Regnault's.

Diese Unterschiede dürfte Herr Blümcke nicht hinlänglich in Betracht gezogen haben.

X. *Nachtrag zu dem Aufsatz: „Einige Bemerkungen zur Theorie der Thermoströme"; von H. Lorberg.*

In einer mir leider erst nach dem Druck des obigen Aufsatzes zu Gesicht gekommenen Abhandlung[1]) zeigt Boltzmann, dass, wenn man bei Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auch die Wärmeleitung sowie die Wärmeaufnahme W an den Contactstellen, welche zur Compensation des Wärmeflusses und somit zur Erhaltung constanter Temperaturen nöthig ist, berücksichtigt, man an Stelle der Thomson'schen Gl. (II) die Bedingung erhält:

$$\left[\frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T} - (\sigma_a - \sigma_b)\right]^2 \leqq \frac{\gamma}{T},$$

wo γ eine von der calorischen und galvanischen Leitungsfähigkeit und den Dimensionen der Drähte sowie von dem Temperaturgefälle abhängige positive Grösse ist. (Boltzmann macht die Annahme, dass man bei Bestimmung der electromotorischen Kraft die Wärmeaufnahme W vernachlässigen kann; lässt man diese Annahme fallen, so erhält man für E die Hälfte des in Gl. (I) gegebenen Werthes, während die obige Ungleichung ungeändert bleibt). Ob die zwei Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie auf den electrischen Theil des thermoelectrischen Vorganges für sich anwendbar sind, wie es auch die Theorie von Duhem annimmt, scheint jedenfalls noch eine offene Frage zu sein; nach Duhem ist der Werth von E in Gl. (I) $= \int T dS$, wo dS die Entropieänderung ist, wenn die Electricitätseinheit ein Wegelement ds durchläuft, und die Gl. (II) ist folglich identisch mit $\int dS = 0$, spricht also die Bedingung aus, dass bei einem Umlauf eines Electricitätstheilchens durch den ganzen Kreis die Entropieänderung $= 0$ ist.

---

1) Boltzmann, Wien. Ber. **96.** 1887.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1888. ANNALEN № 8b.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXIV.

I. *Weitere Untersuchungen, die Electrolyse des Wassers betreffend;* *von H. von Helmholtz.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin, phys.-math. Classe, vom 28. Juli 1888, mitgetheilt vom Hrn. Verf. nebst einem Nachtrage).

Unter dem 10. Mai 1883 habe ich der Academie eine Reihe thermodynamischer Sätze vorgetragen, die sich auf die Zersetzung des Wassers durch galvanische Ströme beziehen. Dieselben führten zu dem für die Lehre von der Polarisation wichtigen Ergebniss, dass die electrolytische Zersetzung des Wassers durch um so kleinere electromotorische Kräfte würde geschehen können, je kleiner die Mengen der in der Nähe der Electroden aufgelösten Mengen Wasserstoff und Sauerstoff seien; ja dass sogar keine andere untere Grenze als Null für die kleinste electromotorische Kraft bestehe, die vollkommen gasfreies Wasser zersetzen könnte. Allerdings ist dabei zu bemerken, dass die Mengen zu entwickelnden Knallgases für Kräfte, die unter 1,5 Volt. betragen, so ausserordentlich klein werden, dass dieselben in keiner anderen Weise als durch die schwachen Stromreste, die sie unterhalten, wahrgenommen werden können. Ich habe bei der früheren Gelegenheit schon ausgeführt, dass demgemäss auch in Wasser, welches ursprünglich vollkommen gasfrei wäre, jede schwächste electromotorische Kraft im Stande sein würde, einen dauernden electrischen Strom durch die Flüssigkeit zu unterhalten. Denn auch die kleinste Menge der an den Electroden frei und electrisch neutral gewordenen Gase würde durch Diffusion allmählich an die entgegengesetzte Electrode gelangen, diese theilweis depolarisiren und dadurch einen neuen Betrag eines polarisirenden Stromes im Sinne

des Batteriestromes frei machen können. Unvergleichlich stärker freilich müssen chemisch nachweisbare Mengen aufgelösten Sauerstoffs oder Wasserstoffs wirken.

Ich habe mich seitdem vielfach bemüht, experimentell die Grenzen für die kleinsten electromotorischen Kräfte, welche bei gegebenem Drucke des über der Flüssigkeit stehenden Knallgases neues Gas zu entwickeln im Stande sind, festzustellen. Die Versuche erfordern in der Regel sehr lange Zeit, und ich kann sie durchaus noch nicht nach jeder Richtung hin als abgeschlossen betrachten. Indessen kann ich wenigstens Methoden angeben, durch welche sich die erwähnte Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft nachweisen lässt.

Für die hier auszuführenden Messungen der electromotorischen Kräfte der Wasserzersetzung muss ich gleich von vornherein auf eine Fehlerquelle aufmerksam machen, die von früheren Beobachtern und auch zum Theil in meinen eigenen früheren Versuchen nicht immer genügend beachtet ist, und die Ergebnisse von Versuchen, die nur kurze Zeit dauern, erheblich fälschen kann. Enthält nämlich eine Anode von Platina oder auch beide Electroden Wasserstoff oder überhaupt verbrennliche Gase occludirt, sodass der durch den Strom herangeführte Sauerstoff sich mit den Gasen der Anode verbinden kann, so wird eine viel geringere electromotorische Kraft Wasserstoffbläschen an der Kathode frei machen. Am auffallendsten ist dies, wenn die Kathode klein, die Anode aber gross ist. Bei solchen Versuchen scheint alles durch Ausglühen in Flammen gereinigte Platina verbrennliche Gase aus dem Innern der Flamme zu enthalten. Auch wenn ein früherer umgekehrter Strom einen Vorrath von Wasserstoff in den an der jetzigen Anode haftenden Wasserschichten zurückgelassen hat, bringt dies dieselbe Wirkung hervor.

Zu erkennen ist diese Ursache der Gasentwickelung daran, dass dieselbe nicht lange anhält und meist schnell an Stärke abnimmt, wenn man für eine gleichbleibende electromotorische Kraft der Batterie sorgt. Aber es kann Tage lang dauern, ehe der Grenzwerth erreicht ist, wo alle wirk-

samen Spuren des occludirten H verschwunden sind. In den zu beschreibenden Versuchen, welche meist Wochen und Monate gedauert haben, ist also darauf geachtet worden, dass immer dieselbe Stromrichtung zwischen den Electroden bewahrt wurde, wo kein besonderer Grund vorlag sie zu ändern.

Eine weitere Schwierigkeit bei den Versuchen dieser Art besteht dann darin, dass ganz dieselben Hindernisse der Entwickelung aufgelösten Gases in Gasblasen entgegenstehen, welche sich der Bildung der ersten Dampfblasen bei Siedeverzügen widersetzen. Diese Hindernisse können in Flüssigkeiten von geringem Gasgehalt auffallend gross werden. Eine Zeit lang glaubte ich, dass ich die Grenze der Wasserzersetzung am besten in luftfrei gemachten Flüssigkeitssäulen würde bestimmen können, die unter negativem Druck im oberen Theile eines Barometerrohrs nur durch die Cohäsion der Flüssigkeit getragen würden. Man denke sich ein Heberbarometer, dessen kürzerer Schenkel durch einen Glashahn verschlossen werden kann, während durch die obere Wölbung des langen Schenkels ein eingeschmolzener Platindraht dringt. Es wird etwas durch Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser und Quecksilber in nöthiger Menge eingefüllt. Man lässt das Wasser in das obere Ende des langen Schenkels steigen, stellt das Barometer aufrecht, indem man gleichzeitig den Hahn öffnet. Es bildet sich oben das Vacuum, und das überflüssige Quecksilber fliesst durch den Hahn ab, der danach geschlossen wird. Nun spült man die ganz verschlossene Röhre mit dem Vacuum aus, lässt dann wieder das Wasser in den oberen Theil des langen Schenkels steigen, die Luftblase aber in den kurzen. Dies gelingt, wenn man das Barometer beinahe wagerecht hält, den kurzen Schenkel aber höher liegend als den langen. Dann richtet man es wieder auf, bildet ein neues Vacuum, indem man den Hahn öffnet, und wiederholt dieses Verfahren immer wieder, indem man später auch noch Erwärmungen des ganzen Rohrs bis etwa 40° C. zu Hülfe nimmt. Dadurch gelingt es die Luft immer vollständiger zu entfernen, bis schliesslich das neugebildete Vacuum beim Umlegen des Rohres sich nur noch in ein

winziges Luftbläschen von etwa 0,2 mm Durchmesser zusammenzieht.

Wenn es so weit gekommen ist, lasse man das Rohr in nahehin wagerechter Stellung mit geöffnetem Hahne liegen und abkühlen. Man findet, dass nach einer halben oder ganzen Stunde das Luftbläschen wieder absorbirt ist. Man kann das Rohr dann vorsichtig aufrichten, ohne dass das Quecksilber sinkt. Es wird getragen durch die Adhäsion des Wassers an der oberen Wölbung des Glases, trotz des hier vorhandenen rauhen Platindrahtes, ferner durch die Cohäsion des Wassers, die Adhäsion des Quecksilbers am Wasser und die Cohäsion des Quecksilbers. Der negative Druck im Wasser betrug dabei zunächst etwa 8 bis 10 cm Quecksilber. So weit sind diese Erscheinungen schon länger bekannt. Neu aber ist, wie ich glaube, dass man nun die geöffnete Spitze des kurzen Schenkels durch einen Schlauch mit einer Luftpumpe verbinden und den ganzen Atmosphärendruck wegnehmen kann, ohne dass die Flüssigkeiten loslassen.[1])

Durch die hängende Flüssigkeit kann man alsdann einen electrischen Strom vom Platin zum Quecksilber gehen lassen, der gegen ersteres O, gegen letzteres H hindrängt. Bei allmählicher Verstärkung der electromotorischen Kraft kommt man endlich an die Grenze, wo die Flüssigkeitssäule abreisst. Die Ströme, welche ich dazu gebraucht habe, wurden von Calomelzellen, wie ich sie früher beschrieben habe, gegeben. Da die hierbei erregten Wasser zersetzenden Ströme, nachdem die Polarisation sich ausgebildet hat, äusserst schwach sind, reichen diese Zellen dafür vollkommen aus, und indem man solche von verschiedener Concentration der Chlorzinklösung verwendet, in Verbindung mit einer schwächeren Zelle, die statt des Zinks Cadmium enthält, kann man die verschiedensten Abstufungen electromotorischer Kräfte herstellen und diese Wochen lang unverändert halten.

Indessen erhielt ich selbst bei dieser Einrichtung auf-

---

1) Ich habe diesen Versuch in meinen Vorlesungen der letzten beiden Winter und auch der hiesigen Physikalischen Gesellschaft in ihrer Sitzung vom 4. Februar 1887 gezeigt.

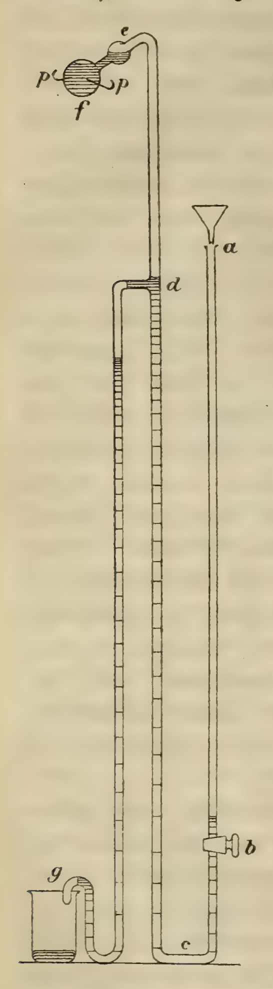
fallend hohe und schwankende electromotorische Kräfte, die bis zu 2 Volt. betrugen, während ich in früheren Fällen schon bei erheblich geringeren Kräften Wasserzersetzung beobachtet hatte. Wir werden letzteres auch in den definitiven Versuchen bestätigt finden. Es ist aber diese Methode besonders geeignet, um zu zeigen, wie gross der Widerstand gegen die erste Blasenbildung werden kann.

Bei anderen weiteren Zersetzungszellen, die mit zwei Platinelectroden versehen am oberen Ende eines Barometerrohrs sassen und in verschiedenen Graden der Luftverdünnung untersucht wurden, zeigte sich regelmässig, dass bei langsamer Abschwächung der electromotorischen Kraft der Batterie die Glasbläschen sich nur noch an einzelnen, zuletzt nur noch an einer bestimmten Stelle der Platindrähte entwickelten, die Tage lang unverändert blieb. Wenn aber bei weiterer Schwächung der electromotorischen Kraft die Gas-Entwickelung auch nur wenige Minuten aufgehört hatte, so trat sie bei der Rückkehr zu demjenigen Werthe der Kraft, der eben noch Gasblasen hatte aufsteigen machen, nicht wieder ein. Man musste vielmehr zu erheblich höheren Werthen übergehen, ehe sich neue Blasen bildeten. Dann konnte man wieder langsam herabgehen bis zu den früheren Graden. Schnell durfte man dies nicht thun; es musste die durch die stärkere Wasserstoffansammlung bedingte electromotorische Gegenkraft Zeit haben abzunehmen, was nur langsam durch Diffusion des Wasserstoffs geschehen konnte, sonst stockte die Gasentwickelung und hörte infolge dessen wieder ganz auf.

Durch diese Versuche zeigt sich deutlich, wie wenig darauf zu rechnen ist, dass man durch das Aufsteigen der Gasblasen die Grenzen der Wasserzersetzung erkennen könne.

Ich habe deshalb einen anderen Weg eingeschlagen, der mich schliesslich zu folgender Methode geführt hat. Die Wasserzersetzung geschieht in einer Zelle am oberen Ende eines Barometers, welches zugleich eine Nebenröhre hat, die als Sprengel'sche Quecksilberpumpe das angesammelte Gas immer wieder fortschaffen kann. Der Apparat dazu ist in umstehender Figur in ein Zehntel natürlicher Grösse abge-

bildet. Darin ist *abcd* das Barometerrohr, dessen offener Schenkel bei *b* durch einen Glashahn geschlossen werden kann, *dg* ist eine engere Nebenröhre (2 mm innerer Durchmesser), die als Quecksilberpumpe dient, bei *e* und *f* ist die aus zwei Glaskugeln bestehende Zersetzungszelle. Die obere *e* ist kleiner; die untere grössere hat zwei Platindrähte *pp* als Electroden. Man füllt zuerst das mit 1 Proc. Schwefelsäure angesäuerte Wasser in die Kugeln ein, stellt dann den Apparat aufrecht und giesst Quecksilber durch den Trichter bei *a* ein; sobald dies bis zur Höhe der Oeffnung *d* in beiden Schenkeln gestiegen ist, fängt es an, durch die Röhre *dg* abzufliessen, und nimmt die Luft aus dem Raum *de* mit. Gleichzeitig entwickelt sich die im Wasser aufgelöste Luft in allmählich seltener und grösser werdenden Blasen, die das überschüssige Wasser hinauswerfen, sodass es gleichfalls durch die Röhre *dg* abfliesst. Da hierbei die Röhre nass wird, und auch später noch immer die abgesogenen Wasserdämpfe sich dort verdichten, so muss diese Röhre verhältnissmässig eng sein, damit die Quecksilbertropfen trotz der geringen Capillarspannung ihrer nassen Oberfläche die zwischen ihnen gefangene Flüssigkeit und Luft nicht zu leicht wieder aufsteigen lassen. Bei höheren Graden der Verdünnung steigen die sehr winzigen Luftbläschen allerdings vielmals wieder auf, bis sich mehrere von ihnen zu einer grösseren Blase vereinigt haben, die dann das Quecksilber nicht mehr durchbrechen kann und ausgeworfen wird. In den oberen Raum können sie nicht zurück, da der Quecksilberverschluss



bei *d* sich nur in den Momenten, wo schnelles Abströmen beginnt, gegen die in dem strömenden Quecksilberfaden neu entstehende Lücke öffnet und am Schlusse der abwärts gerichteten Bewegung des Fadens, wenn das Aufsteigen einzelner Luftbläschen und Wassertropfen beginnt, schon wieder geschlossen ist.

Ich hatte nach früheren Erfahrungen lange gezweifelt, dass eine innen nasse Sprengel'sche Pumpe arbeiten würde, aber bei hinreichend engem Rohr geht es recht gut.

Die flache Wölbung der Kugel *f* an ihrer oberen Seite muss im Stande sein, eine Luftblase festzuhalten, ohne dass diese durch das Verbindungsrohr nach *e* aufsteigt. Wenn neues Gas in der Flüssigkeit von *f* gebildet wird, diffundirt dies allmählich in diese Luftblase hinein, die nur den Druck der kleinen über ihr stehenden Wassersäule (in meinem Apparat zuletzt 10 mm) zu tragen hat. Die Blase in *f* wird dadurch allmählich grösser, und zwar nimmt das Knallgas unter diesen Umständen einen mehr als 1000 mal grösseren Raum ein, als unter atmosphärischem Druck, sodass höchst minimale Mengen, die im Laufe eines Tages angesammelt sind, ihre Anwesenheit verrathen. Den Durchmesser der Blase habe ich mit einem oben angelegten Millimetermaassstabe gemessen, um Gleichbleiben derselben oder Vergrösserung zu erkennen.

Wird die Blase zu gross, so lässt man einen Theil derselben, indem man den Apparat neigt, nach *e* aufsteigen. Hierbei ist zu bemerken, dass der kurze schräge Arm der Röhre bei *e* nicht wie in der Zeichnung nach links, sondern nach vorn gewendet ist, was dort nicht dargestellt werden konnte, sodass, wenn man nach Verschluss des Hahnes *b* das obere Ende des Apparates vornüber neigt, die Luftblase aufsteigen kann.

Es wurde jeden Tag eine genügende Quantität Quecksilber durch den Apparat gegossen, sodass das in den Raum oberhalb *d* diffundirte Gas immer wieder entfernt wurde, und der Apparat dauernd in demselben evacuirten Zustande blieb.

Zur Erzeugung des Stromes brauchte ich drei Eisenchloridlösung-Kohle-Elemente. Der Widerstand ihrer Schliessung

betrug 3000 Quecksilbereinheiten, gegen welche ihr eigener Widerstand von etwa 75 Einheiten klein genug war, dass dessen kleine Schwankungen nicht in Betracht kamen. Die Elemente blieben ohne Unterbrechung so geschlossen, um sie in möglichst constantem Zustande zu halten; dabei nimmt ihre electromotorische Kraft sehr langsam ab. Jeden Tag wurde die Stärke des von ihnen in diesem Widerstande erregten Stromes mit dem eines übrigens unberührt und ungeschlossen dastehenden verschlossenen Calomelelementes verglichen und danach die Länge des Widerstandes berechnet, die man zwischen den zur Zelle führenden Drähten lassen musste, um die gewünschte electromotorische Kraft in dieser zu erhalten. Diese Kraft machte ich von Tag zu Tag in kleinen Stufen kleiner, um die Grenze zu finden. Der durch die Zelle gehende Convectionsstrom war in diesen Fällen so schwach, dass er keinen in Betracht kommenden Abzug an der electromotorischen Kraft hervorbrachte.

Die Calomelzelle war im Laufe der Zeit mehrere mal mit einem Strome, dessen electrolytisches Silberäquivalent bestimmt wurde, compensirt worden und dadurch auf Volts reducirt. Ihr Werth war 1,034 Volts.

Die Grenze für die Gasentwickelung fand ich zwischen 1,64 und 1,63 Volts für einen Druck des Knallgases von 10 mm Wasser. Wenn man in einem Raume von constanter Temperatur arbeiten kann, wird sich die Bestimmung noch genauer machen lassen. Da die Werthe der electromotorischen Kräfte der verschiedenen Flüssigkeitszellen nicht gleichmässig mit der Temperatur sich änderten, und Steigerung der letzteren auch ein wenig aufgelöstes Gas aus der Flüssigkeit frei machen musste, konnten kleine Schwankungen in den Werthen entstehen.

Um die Thatsache zu constatiren, dass die zur Zersetzung nöthige electromotorische Kraft vom Druck des Knallgases abhängig ist, wurde neben der bisher beschriebenen barometrischen Zelle eine ältere, ähnlich construirte eingeschaltet, die nur eine abweichende Form des Gefässes und keinen Hahn hatte. Diese war ursprünglich leer gepumpt gewesen; dann war darin Knallgas bis zu atmosphärischem Druck

entwickelt worden, sodass das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Barometers nahehin gleich hoch stand, natürlich etwas wechselnd nach Luftdruck und Temperatur. Diese konnte neben der evacuirten Zelle gleichzeitig eingeschaltet werden, aber so, dass ihre Ableitungsstellen an dem Draht von 3000 Quecksilbereinheiten einen etwas grösseren Widerstand des Batteriekreises zwischen sich fassten, als die der anderen Zelle. Gegenseitige Störung der beiden Zweigleitungen war dabei nicht zu fürchten, wenigstens nicht für die bisher erreichten Genauigkeitsgrenzen, da die beiden Zellen im polarisirten Zustande, wie wir gleich nachher noch besprechen werden, nur sehr unbedeutende Theile des Batteriestromes in sich ableiten und deshalb die Potentialwerthe der verschiedenen Theile seiner Leitung nicht merklich verändern. Der Stand der beiden Quecksilberkuppen wurde jeden Tag mit dem Kathetometer abgelesen und der Druck des Gases im oberen Raume der Zelle mit Correction wegen des Wasserdampfdruckes berechnet. Es fand sich, dass dieser Druck bei 1,79 Volts noch nicht zunahm, wohl aber bei 1,82. Um genauere Bestimmungen zwischen diesen Grenzen zu erlangen, wird die Methode etwas geändert werden müssen, sodass man die Temperatur besser beherrschen kann.

Da es sich hier zunächst darum handelt, die untere Grenze des Druckes festzustellen, bei welchem keine Zersetzung mehr erfolgte, so ist es sicherer, hier nicht die oben angenommene Grenze 1,79 zu nehmen, welche dem Anfangszustande der Werthe unmittelbar nach der täglichen Regelung der electromotorischen Kraft entspricht, sondern dem Endzustand, wie er am anderen Tage bei neuer Vergleichung mit dem Calomelelement sich ergab. Dann müssen wir auf 1,78 oder selbst 1,775 herabgehen.

Ferner kommt in Betracht, dass ein Theil der electromotorischen Kraft den Potentialunterschieden entspricht, die der Strom in den Widerständen hervorruft. In der luftleeren Zelle war der Strom nach hergestellter Polarisation so klein, dass er etwa nur ein Hunderttheil des durch die nicht evacuirte Zelle fliessenden Convectionsstromes ausmachte. Dieser letztere grössere Strom betrug $^1/_{57021}$ eines Ampère und durch-

lief in der Batterie etwa 75 Ohm, in der Zelle, deren Widerstand aus Dimension und Entfernung ihrer Drähte und dem Leitungsvermögen der Schwefelsäure annähernd berechnet wurde, etwa 25 Ohm, ausserdem einen wechselnden Theil der grossen Widerstandsscala, der nicht über 100 Ohm betragen hat. Dies ergibt im günstigsten Falle einen Aufwand von 0,0035 Volt, der von der electromotorischen Kraft als verbraucht für Ueberwindung des Widerstandes abzuziehen ist.

Endlich ist zu bemerken, dass zwar die mit Gas von 742 mm gefüllte Zelle lange nicht so leicht Zunahme und Abnahme des Gases anzeigt, wie die evacuirte, wo die Gasvolumina fast 1000 mal grösser sind. Andererseits musste ein Ueberschuss von 0,01 Volt bei dem geringen Widerstande von höchstens 200 Ohm in dem Kreise dieser Zelle in 24 Stunden 6,7 ccm Gas ergeben, was in der Barometerröhre von 5 mm innerem Durchmesser nicht hätte übersehen werden können, sodass ein in Betracht kommender Fehler in dieser Richtung nicht gemacht sein kann.

Für den Einfluss des Druckes auf die electromotorische Kraft habe ich (Vortrag vom 31. Mai 1883. p. 660. Gl. (3_c)) folgenden Ausdruck entwickelt:

$$A = A_0 + 10^{-7} . \eta . \vartheta \left\{ R_h \frac{2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_0} \log\left(\frac{p_h}{p_a}\right) + R_0 \cdot \frac{\alpha_0}{2\alpha_h + \alpha_0} \log\left(\frac{p_0}{p_a}\right) \right\} .$$

Darin ist p_a atmosphärischer Druck, p_h und p_0 sind die Drucke des über der Flüssigkeit stehenden H und O; α_h und α_0 sind die Atomgewichte derselben Elemente; ϑ die absolute Temperatur nach Centigraden gezählt.

$$R_h = \frac{p_h \cdot v_h}{\vartheta} = 41\,461\,000 \cdot \frac{\mathrm{cm}^2 . \mathrm{g}}{\mathrm{sc}^2},$$

wo v_h das Volumen von 1 g. H; R_0 die entsprechende Constante für O, und η die Menge des von einem Ampère in einer Secunde zersetzten Wassers:

$$\eta = 0{,}000\,093\,19$$

nach den letzten Bestimmungen von Hrn. F. Kohlrausch.

Wenn reines Knallgas über der Flüssigkeit steht, wie in unseren Versuchen, und wir dessen Druck mit p bezeichnen:

$$p = p_h + p_0,$$

wird der mit dem Druck wechselnde Theil der electromotorischen Kraft:

$$A_1 - A_2 = \tfrac{1}{6} \cdot 10^{-7} \cdot \eta \cdot \vartheta \cdot R_4 \cdot \log\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = 0{,}018\,868 \cdot \log \text{nat.} \left(\frac{p_1}{p_2}\right) \cdot$$

Der Druck in der evacuirten Röhre betrug im Mittel 10 mm Wasser, in der anderen, corrigirt für den Wasserdampfdruck, 742 mm Quecksilber. Für dieses Verhältniss der Drucke ergibt unsere Formel einen Unterschied der electromotorischen Kraft von 0,1305 Volts. Wir hatten 1,64 Volts für letzte Reste der Gasentwickelung und sollten daraus schliessen, dass in der anderen Zelle die Entwickelung bei 1,77 ihre Grenze haben würde. Dies entspricht auch dem oben unter Berücksichtigung der Correctionen gegebenen Ergebniss der Versuche innerhalb der bisher erreichten Grenzen der Genauigkeit.

Die Bestimmung der Grenze für den höheren Knallgasdruck hoffe ich noch wesentlich verfeinern zu können, und auch die Beobachtungen von der Asymmetrie der Electroden frei zu machen, die nicht ganz ohne Einfluss ist und in geblasenen Glaszellen nicht ganz vermieden werden kann.

Wenn wir zu noch grösseren Drucken übergehen wollten, so müssten wir den Druck von einer Atmosphäre wieder in demselben Verhältniss, nämlich auf mehr als 1000 Atmosphären steigern, um eine Erhöhung der electromotorischen Kraft um dieselbe Differenz von 0,16 Volt zu erhalten, d. h. um sie von 1,79 auf 1,95 Volt zu vergrössern. Das wird aber nicht angehen, da schon Hr. W. Siemens gefunden hat, dass bei einer gewissen Höhe des Druckes das Knallgas sich spontan entzündet.

Dazu kommt, dass je grösser der Druck, desto grösser auch die Beladung der Flüssigkeit mit gelösten Gasen wird. Desto höher steigen die Convectionsströme, die einen immer grösseren Theil des Stromes ohne electrolytische Zersetzung entladen.[1])

---

1) S. Werner Siemens' gesammelte Abhandlungen und Vorträge. p. 445. Anmerkung, wo ein Strom von 3 bis 4 Daniells aufhörte, Zersetzung zu geben, wenn der Druck sehr gross wurde. Bei 10 Daniells entzündete das Knallgas sich wiederholt.

Dadurch werden bei den Messungen die Widerstände in den Zellen immer einflussreicher, und die Wärmeentwickelung in ihnen immer störender. Ich habe deshalb vorgezogen, mich auf die hier gebrauchten sehr schwachen Ströme zu beschränken und mit niedrigen Drucken zu arbeiten.

Nachträglicher Zusatz vom Juni 1888. — Das Vorstehende lässt erkennen, dass die electromotorische Gegenkraft von Zellen, die Gase entwickeln, um so höher steigt, je schwerer die Entwickelung der Gasbläschen zu Stande kommt. Desto grössere Mengen der aufgelösten Gase können sich nämlich in den den Electroden nächstgelegenen Wasserschichten ansammeln. Dass Fortspülen dieser Schichten zeitweilig die Polarisation beseitigt und stärkere Ströme auftreten lässt, ist bekannt. Ich glaube nun, dass man die altbekannte Thatsache, wonach die electromotorische Kraft eines Zink-Platin-Paares in verdünnter Schwefelsäure dauernd höher ist, als die eines Zink-Kupfer-Paares in derselben Flüssigkeit, darauf zurückführen kann. Diese Thatsache erschien immer als ein Paradoxon dem Gesetz von der Constanz der Energie gegenüber. Wenn man aber annimmt, dass sich Wasserstoffblasen leichter an Platina als an positiveren Metallen entwickeln, so würde sich die Thatsache erklären. Es wirkt freilich der gleiche chemische Process in beiden Zellen; in beiden tritt Zink in die Lösung und eine äquivalente Menge Wasserstoff entwickelt sich dafür. Aber das Kupfer würde von einer viel stärker mit Wasserstoff überladenen Flüssigkeit umgeben sein, als das Platina, und nach der thermochemischen Theorie, aus der die Gleichung auf p. 473 hergeleitet ist, ergibt sich, dass Neuausscheidung von Wasserstoff in eine schon viel Wasserstoff haltende Flüssigkeit hinein mehr chemische Arbeit erfordert, als in eine andere, die nur Spuren des genannten Gases enthält.

Die Arbeit, welche die chemischen Kräfte dabei leisten sollten, und die in einem Zinkplatinelement oder auch wohl in einem Smee-Element ziemlich vollständig in Form des electrischen Stromes gewonnen werden kann, muss zum grossen

Theile dabei nach anderer Richtung verwendet werden, und zwar ist in dieser Beziehung Folgendes zu beachten.

Wenn über einer mit Gas unter bestimmtem Drucke gesättigten Flüssigkeit das absorbirte Gas unter gleichem Drucke steht, herrscht Gleichgewicht der molecularen Arbeitskräfte zwischen beiden. Wird der Druck des freien Gases allmählich vermindert, so entwickelt sich langsam Gas aus der Flüssigkeit, und es würde bei constant gehaltener Temperatur das Aequivalent des geänderten Vorrathes freier Energie in der Arbeit des Gasdruckes wieder gewonnen werden können; ebenso in einer electrolytischen Flüssigkeit, aus der die Gasbläschen wirklich in dem Momente frei würden, wo die Flüssigkeitsschicht an der Electrode so weit gesättigt ist, als sie unter dem Drucke, den das entwickelte Gas zu überwinden hat, gesättigt werden kann. Wenn sie aber stärker gesättigt ist, geht ein Theil der freien Arbeit, welchen das entwickelte Gas gegen höheren Druck hätte leisten können, verloren und kann nur in Form von Wärme wieder erscheinen. Diese Wärme wird sich in der Flüssigkeit finden. In der That zeigen die bisher ausgeführten calorimetrischen Versuche mit *H* entwickelnden Zellen, dass das gleiche thermochemische Aequivalent der Wärme immer richtig zum Vorschein kommt. Es würde dies ein Vorgang sein, der einigermassen dem alten und fraglichen Begriffe des Uebergangswiderstandes entsprechen würde; im Grunde wäre es aber nur ein secundär durch den Strom veranlasster Process, welcher dem Strome die durch die Wasserstoffbeladung der Flüssigkeit versperrte Bahn wieder frei macht.

Dass bei einem solchen Sachverhalt alle die kleinen Modificationen der Oberflächen, welche auf die Entwickelung der Gasblasen Einfluss haben, sich in unregelmässigster Weise geltend machen, dass Umrühren der Flüssigkeit, theils durch eine äussere mechanische Kraft, theils durch die aufsteigenden Gasblasen bewirkt, die Stromstärke ändert, dass Erwärmung der Flüssigkeit eine grosse Verstärkung des Stromes hervorbringt, erklärt sich leicht; auch dass es eine geraume Zeit zu dauern pflegt, ehe die Flüssigkeit ausreichend mit Gas beladen ist, um in einen annähernd beständigen

Zustand zu kommen, der dann wieder durch die kleinsten Aenderungen der Lage oder Temperatur geändert wird.

Da die Gasblasen aus übersättigten Flüssigkeiten nur von den Wänden aufzusteigen pflegen, müssen wir schliessen, dass der Riss zwischen Flüssigkeit und Wand leichter zu Stande kommt, als in der Mitte der Flüssigkeit, wo deren Cohäsion überwunden werden muss, die sich dann noch an den entstandenen kleinsten Bläschen als zusammenschnürende Capillarkraft äussert. Es ist also hauptsächlich die Anziehung zwischen Flüssigkeit und Wand, die überwunden werden muss, um dem entweichenden Gase Platz zu schaffen. Denkt man sich nun an der Grenzfläche eine electrische Doppelschicht abgelagert, so wird die Anziehung zwischen Metall und Flüssigkeit durch die electrische Anziehung vergrössert sein. Eine stärkere Ausbildung der electrischen Doppelschicht wird also die Entwicklung des Gasblasen erschweren. Nun wissen wir aus Hrn. A. König's[1]) Versuchen über die Capillarconstante polarisirten Quecksilbers, dass dieses seine maximale Spannung hat, wenn es der Wasserstoffentwicklung ziemlich nahe ist. Daraus ist zu schliessen, dass das Metall dann keinen Potentialunterschied gegen die Flüssigkeit hat. Wir dürfen vermuthen, dass es bei dem ihm galvanisch nahestehenden Platina sich ähnlich verhält, während die positiveren Metalle, um im Gleichgewicht electrischer Vertheilung mit dem H beladenen und von O befreiten Wasser oder dem ihm äquivalenten Pt zu sein, um so stärkere Schichten $+E$ innerhalb ihrer Grenzfläche ablagern müssen, je positiver sie sind. In dieser Weise könnte ein Zusammenhang bestehen zwischen den galvanischen Constanten der Metalle und ihrer Fähigkeit Wasserstoffblasen aufsteigen zu lassen.

In den Fällen der oben beschriebenen Versuche, wo es nicht zur Blasenbildung kommt, muss die Diffusion der beiden Gase durch die Flüssigkeit unterhalten werden, wenn der Strom fortbestehen soll. Die Diffusion ist aber ein durch moleculare Reibung verzögerter Process, bei dem freie Arbeitsäquivalente verschwinden und in Wärme übergehen.

1) A. König, Wied. Ann. 16. p. 1.

Diese Wärmeentwicklung durch Diffusion, die zu der äusserst geringen vom Strome entwickelten Wärme sich addirt, wird als das Arbeitsäquivalent für die während des schwachen Convectionsstromes durch die Umsetzung in der Batterie verloren gehende chemische Energie betrachtet werden müssten.

II. *Ueber die electromotorische Gegenkraft des Aluminiumvoltameters*[1]*; von Franz Streintz.*

Ein von drei Daniells gelieferter Strom ist im allgemeinen im Stande, ein in den Schliessungskreis geschaltetes Voltameter bis zum Maximum zu polarisiren.

Unter allen Metallen, welche bisher als Electroden untersucht wurden, bildet nur Aluminium in einem Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure eine merkwürdige Ausnahme. Die Polarisation der Anode steigt nämlich ziemlich proportional mit der der electromotorischen Kraft der polarisirenden Kette an bis zu Werthen von 17 Volts und wahrscheinlich noch höher, eine Erscheinung, deren Ursache wohl kaum in der Wärmetönung eines an der Anode gebildeten chemischen Processes zu suchen sein wird. Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Anodenpolarisation des Aluminiums ist in dem ausserordentlich raschen Verfalle derselben nach dem Oeffnen der polarisirenden Kette gelegen.

Diese beiden Erscheinungen, zusammengehalten mit der Thatsache, dass das an der Anode gebildete Aluminiumsuboxyd ein ziemlich schlechter Leiter für Electricität ist, geben der Vermuthung Raum, dass dieselben durch eine condensatorische Wirkung hervorgerufen werden.

Danach würde die polarisirende Kette die Anode zunächst in einen Condensator umbilden, dessen innere Belegung aus metallischem Aluminium, dessen Diëlectricum aus Suboxyd, und dessen äussere Belegung endlich aus der electrolytischen Flüssigkeit, welche die zur Erde abgeleitete

---

1) F. Streintz, Wied. Ann. **32**. p. 116. 1887 u. **33**. p. 465. 1888.

Zinkplatte umspült, bestehen würde. Die weitere Aufgabe der polarisirenden Kette wäre dann, diesen natürlichen Condensator mit Ladung zu versehen.

Wird nun die Verbindung mit der Kette gelöst und die Anode an die Erde gelegt, so wäre der an einem in die Leitung geschalteten Galvanometer zuerst hervorgerufene Ausschlag als ein Theil des Entladungsstromes des Condensators anzusehen; der andere Theil wird durch die halbleitende Suboxydschicht hindurch direct zur Erde abfliessen. Die Nadel des Galvanometers kehrt jedoch nicht auf die Ruhelage zurück, sondern es bleibt eine lange dauernde, in allmählicher Abnahme begriffene Ablenkung bestehen; dieselbe wird von der galvanischen Polarisation im engeren Sinne herrühren.

Der gesammte, von einer Aluminiumanode gelieferte Polarisationsstrom würde also gebildet werden aus der Summe der diëlectrischen oder condensatorischen Polarisation und der electrolytischen Polarisation.

Ich habe versucht, die Grössenordnung der Capacität eines derartigen natürlichen Condensators nach der für die Ladung geltenden Gleichung:

$$V - v = V . e^{-t/CR}$$

zu bestimmen. In der Formel bedeutet V die electromotorische Kraft der ladenden Kette, v jene des Condensators, t die Zeit, gezählt in Secunden vom Zeitpunkte der Verbindung der Kette mit dem Condensator, R den Gesammtwiderstand der Leitung und C die Capacität des Condensators.

R ergibt sich zu ungefähr 100 Ohm, da 15 Bunsen, deren electromotorische Kraft zusammen 28,8 Volts betrug, im Schliessungskreise des Voltameters einen Strom von ungefähr 0,25 Amp. erzeugten.

Für t habe ich die halbe Schwingungsdauer der unterbrechenden Stimmgabel, $^1/_{128}$ Secunde, gesetzt. Diese Zahl ist zu klein, da das zu den Beobachtungen verwendete Messinstrument während seiner Schwingung bis zum Umkehrpunkte (es wurden bei den Messungen stets die ersten Ausschläge beobachtet) bereits einen Theil der Ladung, welche demselben von der Stimmgabelzinke zugeführt wurde, wird

verloren haben. Die Bestimmung von t wird überhaupt nicht mit der Stimmgabelunterbrechung durchführbar sein; der von Hrn. Hiecke[1]) angegebene Fallapparat in Verbindung mit einer Vorrichtung, welche einen nur momentan dauernden Contact zwischen dem Messinstrumente und der Anode herstellen würde, könnte zur genauen Ermittelung von t dienen.

Entnimmt man die Grössen für $V = e.K.$ und $v = Al + O/Al$ der Tabelle[2]), so erhält man für die Capacität C Werthe, welche innerhalb der Grenzen von 52 und 83 Mikrofared schwanken, und deren Mittelwerth 68 Mikrofarad beträgt.

Die in besonders auffallender Weise am Aluminiumvoltameter beobachtete Erscheinung berechtigt zu der Frage, ob das Vorhandensein einer dielectrischen Polarisation nicht auch anderen Metallen in einem gewissen Grade zugeschrieben werden könne.

Alle Metalle als Electroden eines Voltameters haben bekanntlich die Eigenschaft, dass ihre Polarisation in der Zeit unmittelbar nach Oeffnen des polarisirenden Stromes die grösste Abnahme erfährt, weshalb sich schon verschiedenen Physikern, wie Varley, Herwig, Bouty, die Analogie mit den durch Condensatoren hervorgerufenen Erscheinungen aufdrängte.

Es würde sich aber, um die Frage näher zu präcisiren, nicht um einen Vergleich der Polarisationszelle mit zwei Condensatoren handeln, sondern darum, ob ganz allgemein die galvanische Polarisation als Summe einer thatsächlichen diëlectrischen und einer electrolytischen Polarisation aufgefasst werden könne.

Bei Electroden, deren Oberflächen chemisch nicht verändert werden — unter den Metallen dürfte sich nur Platin befinden, mit welchem der electrolytische Sauerstoff keine

1) R. Hiecke, Wien. Ber. **96.** p. 134. 1887.

2) l. c. p. 125. Da das Diëlectricum als Halbleiter anzusehen ist, so entspricht aus dem bereits angegebenen Grunde das am Instrument beobachtete v allerdings nicht dem vollen Werthe.

Verbindung eingeht — wäre eben die bedeckende Gasschicht als Diëlectricum anzusehen.

Die neueste Untersuchung von Fromme[1]) scheint einigermassen zur Bejahung dieser Frage beizutragen. Fromme findet nämlich, dass die Polarisation von Platin in verdünnter Schwefelsäure bei entsprechender Verkleinerung der Anode bis auf 4,3 Daniell gesteigert werden könne. Eine Verkleinerung der Kathode führt zu keinem so hohen Werthe. Da Fromme die Werthe der Polarisation aus der Stromstärke im ursprünglichen Schliessungskreise berechnet, so müsste man einen Theil dieser Werthe auf Rechnung der Stromverminderung schreiben, welche durch den Widerstand der die Electrode umgebenden diëlectrischen Schicht bewirkt wird.

Je kleiner die Oberfläche der Electrode, desto vollkommener wird dieselbe von Gas bedeckt werden, desto grösser wird daher der Antheil der diëlectrischen Polarisation sein. Das leichtere Ion wird im allgemeinen weniger an der Electrode haften, als das schwerere, weshalb es sich auch erklären würde, dass hauptsächlich die Verkleinerung der Anode zur Vergrösserung der Polarisation beiträgt.

Die beiden Grössen der diëlectrischen und der electrolytischen Polarisation voneinander zu trennen, dürfte ein fruchtloses Unternehmen bleiben. Doch könnte die ausgesprochene Hypothese auf ihre Wahrscheinlichkeit geprüft werden durch weitere Versuche über die Abhängigkeit der Polarisation verschiedener Gase, z. B. auch des Chlor, von der Grösse der Electroden und über die Abnahme derselben in der auf die Unterbrechung unmittelbar folgenden Zeit.

Graz, Ostern 1888.

---

1) Fromme, Wied. Ann. **33.** p. 80. 1888.

III. *Experimentaluntersuchungen über die an der Grenzfläche heterogener Leiter auftretenden localen Wärmeerscheinungen;* *von Hans Jahn.*

(Der kaiserl. Academie der Wissensch. zu Wien vorgelegt in der Sitzung vom 11. Mai 1888. Für die Annalen bearbeitet von dem Hrn. Verf.)

Wird ein aus heterogenen Stücken bestehender Leiter von einem galvanischen Strom durchflossen, so treten an den Berührungsflächen der heterogenen Stücke je nach der Richtung des Stromes locale Wärmeentwickelungen, bezw. Wärmeabsorptionen auf. Die weitere Untersuchung dieses bekanntlich zuerst von Peltier beobachteten Phänomenens ergab, dass der Wärmevorgang der Stromintensität direct proportional ist, und dass das Vorzeichen der Wärmetönung in einer gesetzmässigen Beziehung zu der thermoelectromotorischen Kraft der jeweiligen Combination steht.

Denken wir uns z. B. einen Strom durch einen aus Kupfer und Wismuth bestehenden Ring geleitet, so wird an der einen Contactstelle eine der Stromintensität proportionale Wärmeemission, an der anderen eine gleich grosse Wärmeabsorption auftreten. Denken wir uns nun den Strom unterbrochen und das System durch Erwärmung thermoelectrisch angeregt, und zwar durch Erwärmung der bei dem ersten Versuch durch den Strom erwärmten Löthstelle, so wird der Thermostrom in entgegengesetzter Richtung fliessen wie der früher durch das System geleitete Strom. Das von Peltier entdeckte Phänomen ist also die Umkehrung der von Seebeck zuerst beobachteten thermoelectrischen Erscheinungen.

Die Deutung dieses Vorganges ist in zweierlei Weise versucht worden.

Edlund geht von der seit Volta in der Physik recipirten Vorstellung aus, dass zwei heterogene Leiter bei ihrem Contact in einen Zustand electrischer Spannung gerathen, dass eine bestimmte Potentialdifferenz zwischen ihnen besteht. Wird nun ein Strom durch die Contactstelle geleitet, so

wird Arbeit geleistet, wenn der äussere Strom dem entgegengesetzt ist, welchen die beiden Leiter infolge ihres Potentialunterschiedes allein zu liefern im Stande wären; und es muss eine dieser Arbeitsleistung äquivalente Wärmemenge entwickelt werden. Im entgegengesetzten Falle tritt ein Gewinn von Arbeit ein, und es muss eine entsprechende Wärmeabsorption auftreten. Nach dieser Auffassung würden die dem Peltier-Phänomen entsprechenden Wärmemengen ein directes Maass für die an den betreffenden Contactstellen bestehenden Potentialdifferenzen abgeben, und man hat auch aus der Kleinheit der so bestimmten Potentialdifferenzen Schlüsse gegen die Contacttheorie überhaupt ziehen wollen.

Zu wesentlich anderen Resultaten sind W. Thomson und Clausius bei der Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie auf das Peltier-Phänomen gekommen. Nach ihnen wird die an der Contactstelle zweier heterogener Leiter entwickelte oder absorbirte Wärmemenge gegeben durch die Formel:

$$W = \pm \alpha T \frac{d\varepsilon}{dT} J,$$

in welcher α das calorische Aequivalent der Energieeinheit, T die absolute Temperatur, J die Stromintensität $d\varepsilon / dT$ die thermoelectromotorische Kraft der jeweiligen Combination bezeichnet.

Es sind mannigfache Versuche zur Prüfung dieser Theorie von Edlund, le Roux u. a. ausgeführt worden, die fast alle zu einer Bestätigung derselben geführt haben. Allerdings ist man auch auf Ausnahmen gestossen, namentlich die Combination Kupfer-Zink lieferte von der Theorie weit abweichende Werthe. Prof. Boltzmann hat überdies in einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) es wahrscheinlich gemacht, dass der oben besprochene Thomson'sche Satz für keine Combination streng gültig sein dürfte, da die Erscheinung durch das Wärme- und Electricitätsleitungsvermögen der betreffenden Metalle complicirt wird.

Alle diese Gründe liessen es mir wünschenswerth er-

1) Boltzmann, Wien. Ber. **96**. II. Abth. p. 1258. 1887.

scheinen, die Messungen für einige Metalle zu wiederholen, da die Wärmemessungen und die Bestimmung der in Betracht kommenden electrischen Grössen sich heute mit ungleich grösserer Genauigkeit und Leichtigkeit ausführen lassen, als es für le Roux, dem wir die genauesten Messungen über das in Frage stehende Phänomen verdanken, möglich war.

Alle Erfahrungen stimmen darin überein, dass die Peltier-Wärme der Stromintensität direct proportional ist. Es wird mithin die in einem aus zwei heterogenen Stücken bestehenden Leiter entwickelte Wärmemenge gemäss dem Joule'schen Gesetz durch einen Ausdruck von der Form:

$$W = \alpha J^2 w t \pm J p t$$

gegeben, wo J die Stromintensität, w den Widerstand, t die in Secunden ausgedrückte Zeit, α das calorische Aequivalent der Energieeinheit, und p die der Strom- und Zeiteinheit entsprechende Peltier-Wärme bezeichnet.

Denken wir uns, ein Strom von der Intensität J_1 durchfliesse den Leiter in der einen Richtung, so wird die beobachtete Wärmeentwicklung gegeben durch den Ausdruck:

$$W_1 = \alpha J_1^2 w t + J_1 p t,$$

während die Wärmemenge:

$$W_2 = \alpha J_2^2 w t - J_2 p t$$

entwickelt wird, wenn ein Strom von der Intensität J_2 denselben Leiter während derselben Zeit in der entgegengesetzten Richtung durchfliesst. Durch Auflösung dieser beiden Gleichungen erhält man für die der Stromintensität 1 entsprechende Joule-Wärme:

$$\alpha w t = \frac{W_2 J_1 + W_1 J_2}{J_1 J_2 (J_1 + J_2)} \text{ Cal.},$$

sodass die in dem ersten Versuch entwickelte Peltier-Wärme:

$$\left(W_1 - \frac{W_2 J_1 + W_1 J_2}{J_1 J_2 (J_1 + J_2)} J_1^2 \right) \text{Cal.}$$

Die dem zweiten Versuch entsprechende dagegen:

$$- \left(W_2 - \frac{W_2 J_1 + W_1 J_2}{J_1 J_2 (J_1 + J_2)} J_2^2 \right) \text{Cal.}$$

beträgt.

Richtet man den Versuch so ein, dass derselbe Strom den zu untersuchenden Leiter während einer bestimmten

Zeit in der einen Richtung, und unmittelbar darauf in der entgegengesetzten Richtung während derselben Zeit durchfliesst, so heben sich die beiden Peltier-Wärmen gegentheilig auf, sodass die dem Joule'schen Gesetz entsprechende Wärmeentwicklung allein übrig bleibt. Die so bestimmte Wärmemenge dividirt durch das Quadrat der beobachteten Stromintensität muss mit der aus den zwei früheren Versuchen berechneten Joule-Wärme übereinstimmen, wenn anders die Messungen nicht fehlerhaft sind.

Ich habe bei der Mehrzahl meiner mit Leitern erster Ordnung ausgeführten Versuche die Wärmemessungen auf diese Weise controlirt und in allen Fällen eine vorzügliche Uebereinstimmung erhalten.

Die Stromintensität während jedes einzelnen Versuches schwankte nur innerhalb sehr enger Grenzen, es wurde aber nichtsdestoweniger das zur Messung derselben bestimmte Galvanometer in regelmässigen Intervallen von fünf Minuten abgelesen und aus diesen Einzelwerthen das Mittel durch angenäherte Auflösung des Jntegrales:

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\,dt$$

mit Hülfe der Simpson'schen Regel bestimmt.

Als Einheit der Stromintensität fungirt bei den Versuchen mit metallischen Leitern 1 Amp., als Einheit der Zeit eine Stunde. Sämmtliche Wärmemessungen wurden mit Hülfe des Bunsen'schen Eiscalorimeters ausgeführt, es beziehen sich daher meine sämmtlichen Messungen auf die Temperatur von 0^0. Was die Anordnung dieses Instrumentes, sowie die zur Messung der electrischen Grössen benutzten Methoden anbelangt, so verweise ich auf meine Abhandlung über das Joule'sche Gesetz.[1]

Der zur Messung der Peltier-Wärme dienende Leiter war in folgender Weise disponirt.

Das Aufnahmegefäss des Eiscalorimeters war mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch

1) Jahn, Wied. Ann. 25. p. 49. 1885.

dessen Bohrungen zwei Glasröhren führten. In das eine Rohr war ein Kupferdraht eingekittet, während durch das zweite Rohr ein ein Meter langer Draht aus dem jeweilig zu untersuchenden zweiten Metall geführt war. Das untere Ende dieses Drahtes wurde mit dem Kupferdraht verlöthet, worauf die Löthstelle und die aus den Röhren hervorragenden Drahtenden mit geschmolzenem Paraffin überzogen wurden. Ueber den aus dem Calorimeter herausragenden Theil des zweiten Drahtes wurde ein enger Kautschukschlauch geführt, der das den Draht enthaltende Glasrohr absperrte, und an dem anderen Ende mittels einer Ligatur fest an den Draht angepresst wurde. Der eine Zuleitungsdraht der den Strom liefernden Elemente wurde durch eine kleine Klemmschraube mit dem freien Ende des zuletzt besprochenen Drahtes verbunden. Um die Klemmschraube sowie eine Strecke der durch sie verbundenen Drähte wurde ein schmales Kautschukband gewunden, sodass das Eindringen von Feuchtigkeit unmöglich war. Der zweite Zuleitungsdraht der Batterie tauchte in ein mit Quecksilber gefülltes Glasnäpfchen, welches an das den Kupferdraht enthaltende Glasrohr angeschmolzen war. Die Länge des zweiten Drahtes war so gross gewählt worden, um jede Störung der an der Löthstelle im Calorimeter auftretenden Wärmeerscheinung durch die entgegengesetzte an dem ausserhalb des Calorimeters befindlichen Contact zu vermeiden. Da der Draht ausserhalb des Calorimeters mit einer bedeutenden Eisschicht bedeckt war, so war eine derartige Störung nicht zu befürchten.

Ich lasse nunmehr die Resultate meiner Messungen folgen.

Kupfer-Silber.

Nr.	Richtung des Stromes	Strom-intensität	Entwickelte Wärmemenge
1	Cu zum Ag	1,6003 Amp.	9,497 Cal.
2	Ag „ Cu	1,6503 „	11,493 „
3	Ag „ Cu	1,6805 „	11,921 „
4	Cu „ Ag	1,6972 „	10,792 „

Die auf die Stromintensität Eins bezügliche Joule-Wärme berechnet sich zu:

3,968 Cal.	aus	Versuch	1	und	2
3,971 „	„	„	1	„	3
3,982 „	„	„	3	„	4
3,980 „	„	„	2	„	4,

also im Mittel zu: 3,975 Cal.

Es ist demgemäss:

Nr. 1.	$J = 1{,}6003$ Amp.	Joule-Wärme . . .	10,180 Calorien
		Entwickelte Wärme . .	9,497 „
		Peltier-Wärme	−0,683 Calorien
		für $J = 1$	−0,427 „
Nr. 2.	$J = 1{,}6503$ Amp.	Joule-Wärme . . .	10,826 Calorien
		Entwickelte Wärme . .	11,493 „
		Peltier-Wärme	+0,667 Calorien
		für $J = 1$	+0,404 „
Nr. 3.	$J = 1{,}6805$ Amp.	Joule-Wärme . . .	11,226 Calorien
		Entwickelte Wärme . .	11,921 „
		Peltier-Wärme	+0,695 Calorien
		für $J = 1$	+0,414 „
Nr. 4.	$J = 1{,}6972$ Amp.	Joule-Wärme . . .	11,450 Calorien
		Entwickelte Wärme . .	10,792 „
		Peltier-Wärme	−0,658 Calorien
		für $J = 1$	−0,397 „

Eine zweite Versuchsreihe ergab folgende Resultate:

Nr.	Richtung des Stromes	Strom-intensität	Entwickelte Wärmemenge
1	Cu zum Ag	1,7494 Amp.	11,470 Cal.
2	Ag „ Cu	1,7549 „	13,008 „

Aus diesen beiden Versuchen berechnet sich die der Stromintensität Eins entsprechende Joule-Wärme zu:

3,986 Cal.

Der directe Versuch zur Bestimmung dieser Grösse ergab:

12,959 Cal.

für eine Stromintensität:

$J = 1{,}8022$ Amp.,

woraus sich für die Stromintensität Eins der Werth:

3,990 Cal.

berechnet. Die Uebereinstimmung mit dem oben berechneten Werthe ist also eine vollkommene.

Für die Peltier-Wärme ergeben sich aus den beiden obigen Versuchen die Werthe:

Nr. 1. $J = 1{,}7494$ Amp.	Joule-Wärme . . .	12,198	Calorien
	Entwickelte Wärme . .	11,470	„
	Peltier-Wärme	−0,728	Calorien
	für $J = 1$	−0,416	„
Nr. 2. $J = 1{,}7549$ Amp.	Joule-Wärme . . .	12,275	Calorien
	Entwickelte Wärme . .	13,008	„
	Peltier-Wärme	+0,733	Calorien
	für $J = 1$	+0,418	„

Es ergibt sich also im Mittel dieser sechs Versuche die der Stromintensität Eins entsprechende Peltier-Wärme zu:

$$\pm 0{,}413 \text{ Cal.},$$

und zwar + für die Stromrichtung Ag —> Cu
— für die Stromrichtung Cu —> Ag.

Kupfer-Eisen.

Es wurden vier Versuche zur Bestimmung der Peltier-Wärme ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben.

Nr.	Richtung des Stromes	Strom-intensität	Entwickelte Wärmemenge
1	Fe zum Cu	1,6383 Amp.	32,279 Cal.
2	Cu „ Fe	1,5983 „	20,665 „
3	Fe „ Cu	1,6458 „	32,690 „
4	Cu „ Fe	1,6108 „	21,298 „

Die der Stromintensität Eins entsprechende Joule-Wärme berechnet sich aus diesen Versuchen wie folgt:

10,082	Cal. aus Versuch	1 und	2
10,110	„ „ „	2 „	3
10,161	„ „ „	3 „	4
10,133	„ „ „	1 „	2,

also im Mittel zu: 10,122 Cal.

Ein Versuch zur directen Bestimmung dieser Grösse ergab für die Stromintensität:

$$J = 1{,}6170 \text{ Amp.}$$

die Wärmeentwickelung:

26,499 Cal.,

woraus sich für die Stromintensität Eins der Werth:

10,134 Cal.

berechnet, also in sehr guter Uebereinstimmung mit dem oben gefundenen Werthe.

Es berechnen sich demgemäss für die Peltier-Wärme die folgenden Werthe:

Nr. 1. $J = 1{,}6383$ Amp. Joule-Wärme . . . 27,168 Calorien
Entwickelte Wärme . . 32,279 „
Peltier-Wärme . . . . . +5,111 Calorien
für $J = 1$ +3,119 „

Nr. 2. $J = 1{,}5983$ Amp. Joule-Wärme . . . 25,857 Calorien
Entwickelte Wärme . . 20,665 „
Peltier-Wärme . . . . . −5,192 Calorien
für $J = 1$ −3,248 „

Nr. 3. $J = 1{,}6458$ Amp. Joule-Wärme . . . 27,417 Calorien
Entwickelte Wärme . . 32,690 „
Peltier-Wärme . . . . . +5,273 Calorien
für $J = 1$ +3,204 „

Nr. 4. $J = 1{,}6108$ Amp. Joule-Wärme . . . 26,263 Calorien
Entwickelte Wärme . . 21,298 „
Peltier-Wärme . . . . . −4,965 Calorien
für $J = 1$ −3,082 „

Die Peltier-Wärme beträgt also im Mittel dieser Versuche:

$$\pm 3{,}163 \text{ Cal.}$$

und zwar + für die Stromrichtung Fe → Cu,
− für die Stromrichtung Cu → Fe.

Kupfer-Platin.

Die vier zur Bestimmung des Peltier-Effectes ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate:

Nr.	Richtung des Stromes	Strom-intensität	Entwickelte Wärmemenge
1	Cu zum Pt	1,5475 Amp.	29,40 Cal.
2	Pt „ Cu	1,5638 „	28,981 „
3	Pt „ Cu	1,5655 „	29,098 „
4	Cu „ Pt	1,5792 „	30,588 „

Die der Stromintensität Eins entsprechende Joule-Wärme berechnet sich daraus wie folgt:

12,064 Cal. aus Versuch 1 und 2
12,074 „ „ „ 1 „ 3
12,059 „ „ „ 2 „ 4
12,070 „ „ „ 3 „ 4.

Bei der experimentellen Bestimmung dieser Grösse wurde für die Stromintensität:

$$J = 1{,}5433 \text{ Amp.}$$

die Entwickelung von: 28,725 Cal.
beobachtet, woraus sich für die Stromintensität Eins der Werth:

$$12{,}06 \text{ Cal.}$$

ergibt, während dieselbe Grösse im Mittel der vier obigen Versuche zu: 12,067 Cal. bestimmt wurde.

Es ergeben sich demgemäss für die Peltier-Wärme die folgenden Werthe:

Nr. 1.	$J = 1{,}5475$ Amp.	Joule-Wärme . . .	28,897 Calorien
		Entwickelte Wärme . .	29,4 „
		Peltier-Wärme	+0,503 Calorien
		für $J = 1$	+0,325 „
Nr. 2.	$J = 1{,}5638$ Amp.	Joule-Wärme . . .	29,510 Calorien
		Entwickelte Wärme . .	28,981 „
		Peltier-Wärme	−0,529 Calorien
		für $J = 1$	−0,338 „
Nr. 3.	$J = 1{,}5655$ Amp.	Joule-Wärme . . .	29,573 Calorien
		Entwickelte Wärme . .	29,098 „
		Peltier-Wärme	−0,475 Calorien
		für $J = 1$	−0,303 „
Nr. 4.	$J = 1{,}5792$ Amp.	Joule-Wärme . . .	30,094 Calorien
		Entwickelte Wärme . .	30,588 „
		Peltier-Wärme	+0,494 Calorien
		für $J = 1$	+0,313 „

Es beträgt demnach die Peltier-Wärme für die Stromintensität Eins im Mittel dieser vier Versuche:

$$\pm 0{,}320 \text{ Cal.},$$

und zwar + für die Stromrichtung Cu ⟶ Pt,
− für die Stromrichtung Pt ⟶ Cu.

Kupfer-Zink.

Die vier zur Messung der Peltier-Wärme ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate:

Nr.	Richtung des Stromes	Strom-intensität	Entwickelte Wärmemenge
1	Cu zum Zn	2,3248 Amp.	36,100 Cal.
2	Zn „ Cu	2,2472 „	36,353 „
3	Cu „ Zn	2,1935 „	32,090 „
4	Zn „ Cu	2,7095 „	52,460 „

Durch Combination je zwei dieser Versuche berechnet sich die der Stromintensität Eins entsprechende Joule-Wärme wie folgt:

6,935 Cal. aus den Versuchen 1 und 2
6,937 „ „ „ „ 2 „ 3
6,933 „ „ „ „ 3 „ 4
6,930 „ „ „ „ 1 „ 4.

Der zur Bestimmuug der Joule-Wärme ausgeführte Versuch ergab für die Stromintensität:

$$J = 2{,}3764$$

die Entwickelung von: 39,26 Cal.,

woraus sich für die Stromintensität Eins der Werth:

6,952 Cal.

ergibt, während derselbe Werth im Mittel der vier obigen Versuche zu: 6,934 Cal. berechnet wurde.

Es ergeben sich demnach für den Peltier-Effect die folgenden Werthe:

Nr. 1.	$J = 2{,}3248$ Amp.	Joule-Wärme . . .	37,475	Calorien
		Entwickelte Wärme . .	36,100	„
		Peltier-Wärme	−1,375	Calorien
		für $J = 1$	−0,591	„
Nr. 2.	$J = 2{,}2472$ Amp.	Joule-Wärme . . .	35,016	Calorien
		Entwickelte Wärme . .	36,353	„
		Peltier-Wärme	+1,337	Calorien
		für $J = 1$	+0,595	„
Nr. 3.	$J = 2{,}1935$ Amp.	Joule-Wärme . . .	33,362	Calorien
		Entwickelte Wärme . .	32,090	„
		Peltier-Wärme	−1,272	Calorien
		für $J = 1$	−0,580	„
Nr. 4.	$J = 2{,}7095$ Amp.	Joule-Wärme . . .	50,905	Calorien
		Entwickelte Wärme . .	52,460	„
		Peltier-Wärme	+1,555	Calorien
		für $J = 1$	+0,574	„

Die der Stromintensität Eins entsprechende Peltier-Wärme ergibt sich also im Mittel dieser vier Versuche zu:

$$\pm 0{,}585 \text{ Cal.},$$

und zwar + für die Stromrichtung Zn ⟶ Cu,

— für die Stromrichtung Cu ⟶ Zn.

Ich will noch hervorheben, dass bei diesen Versuchen die Stromintensität innerhalb weiterer Grenzen variirt wurde, um die Proportionalität zwischen der Stromintensität und dem Peltier-Effect deutlicher hervortreten zu lassen. Ein Blick auf die obigen Zahlen beweist, dass diese Proportionalität in der That besteht.

Kupfer-Cadmium.

Die zur Bestimmung der Peltier-Wärme ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate:

Nr.	Richtung des Stromes	Stom-intensität	Entwickelte Wärmemenge
1	Cu zum Cd	2,6802 Amp.	54,14 Cal.
2	Cd „ Cu	2,6236 „	55,127 „
3	Cu „ Cd	2,2339 „	37,384 „
4	Cd „ Cu	2,1416 „	36,898 „

Daraus berechnet sich die der Stromintensität Eins entsprechende Joule-Wärme wie folgt:

7,769 Cal. aus den Versuchen 1 und 2
7,771 „ „ „ „ 2 „ 3
7,762 „ „ „ „ 3 „ 4
7,762 „ „ „ „ 1 „ 4

also im Mittel zu: 7,766 Cal.

Unter Zugrundelegung dieses Werthes ergibt sich für die Peltier-Wärme:

Nr. 1. $J = 2{,}6802$ Amp. Joule-Wärme . . . 55,787 Calorien
Entwickelte Wärme . . 54,140 „
Peltier-Wärme . . . . . −1,647 Calorien
für $J = 1$ −0,615 „

Nr. 2. $J = 2{,}6236$ Amp. Joule-Wärme . . . 53,456 Calorien
Entwickelte Wärme . . 55,127 „
Peltier-Wärme . . . . . +1,671 Calorien
für $J = 1$ +0,637 „

Nr. 3. $J = 2{,}2339$ Amp. Joule-Wärme . . . 38,755 Calorien
Entwickelte Wärme . . 37,384 „
Peltier-Wärme . . . . . −1,371 Calorien
für $J = 1$ −0,614 „

Nr. 4. $J = 2{,}1416$ Amp. Joule-Wärme . . . 35,618 Calorien
Entwickelte Wärme . . 36,898 „
Peltier-Wärme . . . . . +1,280 Calorien
für $J = 1$ 0,598 „

Das Mittel dieser vier Einzelwerthe beträgt:

$\pm$ 0,616 Cal.,

und zwar: + für die Stromrichtung Cd —> Cu.
− für die Stromrichtung Cu —> Cd.

Auch diese Versuche erweisen die vollkommene Proportionalität zwischen der Stromintensität und dem Peltier-Phänomen.

Kupfer-Nickel.

Die zur Bestimmung der Peltier-Wärme ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate:

Nr.	Richtung des Stromes	Strom-intensität	Entwickelte Wärmemenge
1	Ni zum Cu	2,6669 Amp.	57,443 Cal.
2	Cu „ Ni	2,5741 „	75,691 „
3	Cu „ Ni	2,4559 „	69,643 „
4	Ni „ Cu	2,606 „	55,110 „

Es berechnet sich die der Stromintensität Eins entsprechende Joule-Wärme zu:

9,721 Cal. aus den Versuchen 1 und 2
9,770 „ „ „ „ 1 „ 3
9,779 „ „ „ „ 3 „ 4
9,758 „ „ „ „ 2 „ 4

also im Mittel zu: 9,757 Cal.

Demgemäss ergeben sich folgende Werthe für die Peltier-Wärme:

Nr. 1.	$J = 2{,}6669$	Amp. Joule-Wärme . .	69,395	Calorien
		Entwickelte Wärme . .	57,443	„
		Peltier-Wärme	−11,952	Calorien
		für $J = 1$	− 4,482	„
Nr. 2.	$J = 2{,}5741$	Amp. Joule-Wärme . .	64,65	Calorien
		Entwickelte Wärme . .	75,69	„
		Peltier-Wärme	+11,04	Calorien
		für $J = 1$	+ 4,289	„
Nr. 3.	$J = 2{,}4559$	Amp. Joule-Wärme . .	58,848	Calorien
		Entwickelte Wärme . .	69,643	„
		Peltier-Wärme	+10,795	Calorien
		für $J = 1$	+ 4,394	„
Nr. 4.	$J = 2{,}606$	Amp. Joule-Wärme . .	66,262	Calorien
		Entwickelte Wärme . .	55,10	„
		Peltier-Wärme	−11,162	Calorien
		für $J = 1$	− 4,283	„

Es beträgt daher im Mittel dieser vier Versuche die der Stromintensität Eins entsprechende Peltier-Wärme:

$$\pm 4{,}362 \text{ Cal.},$$

und zwar: + für die Stromrichtung Cu —> Ni
− für die Stromrichtung Ni —> Cu.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Resultate dieser sechs Versuchsreihen zusammengestellt mit den auf dieselbe Stromintensität reducirten Resultaten von le **Roux**. Dieser Physiker nahm zur Einheit der Intensität einen Strom, welcher während der Zeiteinheit:

1,314 gr Kupfer

abschied. In absolutem Maasse ausgedrückt, entsprächen dem unter Zugrundelegung des von F. und W. Kohlrausch ermittelten electrochemischen Aequivalentes des Kupfers (0,3281 mg pro Sec.):

1,112 Amp.

Die Werthe sind also mit dieser Zahl zu dividiren, um sie auf die von uns adoptirte Einheit der Stromintensität zu reduciren.

Es entwickelt demgemäss die Einheit der Stromintensität, welche vom Kupfer zu den in der ersten Rubrik angeführten Metallen fliesst, während einer Stunde die nachstehenden Wärmemengen:

	Jahn	le Roux
Silber	−0,413 Cal.	—
Eisen	−3,163 „	−2,517 Cal.
Platin	+0,320 „	—
Zink	−0,585 „	−0,387 „
Cadmium	−0,616 „	−0,458 „
Nickel	+4,362 „	—

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass die von mir erhaltenen Werthe durchwegs grösser sind, als die von le Roux ermittelten. Man hätte eigentlich das Entgegengesetzte erwarten sollen, da le Roux bei höheren Temperaturen arbeitete als ich. Ein Umstand kommt dabei aber in Betracht, durch den die Abweichungen ihre Erklärung finden können. Le Roux experimentirte mit Stäben aus den betreffenden Metallen, ich dagegen mit Drähten. Da nun durch zahlreiche Versuche festgestellt ist, dass alle physikalischen Veränderungen, auch die scheinbar geringfügigsten von wesentlichem Einfluss auf das thermoelectrische Verhalten der Metalle sind, so wird die Verschiedenheit der Werthe nicht Wunder nehmen.

Zur Prüfung des eingangs erwähnten Thomson'schen Satzes erübrigte die Bestimmung der thermoelectromotorischen Kraft derselben Metallcombinationen, für welche die calorimetrischen Versuche ausgeführt waren.

Da die mir zu Gebote stehenden Apparate zur genauen Ermittelung dieser Grösse nicht ausreichten, so hatte Hr.

Dr. Klemenčič im hiesigen physikalischen Institute die Güte, sich dieser Mühe zu unterziehen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche.

Es wurden für die Bestimmung der thermoelectromotorischen Kraft dieselben Drähte benutzt, welche für die Wärmemessungen gedient hatten. Um die Mitteltemperatur möglichst gleich der zu machen, für welche die Peltier-Wärme gemessen war, wurde die thermoelectromotorische Kraft zwischen — 21 und + 20° C. bestimmt. Dr. Klemenčič fand so für die einem Grad Temperaturdifferenz entsprechende thermoelectromotorische Kraft:

Cu — Ag = — 2,12	Mikrovolts	Cu — Zn = — 1,51	Mikrovolts
Cu — Fe = — 11,28	„	Cu — Cd = — 2,64	„
Cu — Pt = + 1,40	„	Cu — Ni = + 20,03	„

In der nachstehenden Tabelle sind die nach dem Thomson'schen Satz unter Zugrundelegung dieser Zahlen für die Peltier-Wärme berechneten Werthe mit den direct beobachteten zusammengestellt.

	Berechnet	Gefunden
Cu — Ag	— 0,495 Cal.	— 0,413 Cal.
Cu — Fe	— 2,64 „	— 3,163 „
Cu — Pt	+ 0,327 „	+ 0,320 „
Cu — Zn	— 0,353 „	— 0,585 „
Cu — Cd	— 0,617 „	— 0,616 „
Cu — Ni	+ 4,68 „	+ 4,362 „

Die Uebereinstimmung ist für die Combinationen:

Cu — Pt, Cu — Cd, Cu — Ag

eine vorzügliche, während sich für die übrigen Combinationen grössere oder geringere Abweichungen ergeben. Allein bei der grossen Schwierigkeit, so kleine Wärmemengen mit absoluter Genauigkeit zu messen, und in Anbetracht dessen, dass auch die kleinen electromotorischen Kräfte mit unvermeidlichen Versuchsfehlern behaftet sein dürften, nehme ich Anstand, aus diesen Abweichungen auf die Ungültigkeit des Thomson'schen Satzes zu schliessen. Es hat vielmehr den Anschein, dass bei vollkommener Genauigkeit aller Messungen sich auch dieser Satz mit voller Schärfe bewahrheiten würde.

Die Verantwortlichkeit für die von Prof. Boltzmann in seiner eingangs citirten Abhandlung über meine Zahlen gemachte Bemerkung nehme ich auf mich. Ich hatte die damals ausgeführten Wärmemessungen verglichen mit dem Thomson'schen Satz unter Zugrundelegung der von Becquerel ermittelten Werthe für die thermoelectromotorische Kraft der betreffenden Metallcombinationen. Es ergaben sich dabei bedeutende Abweichungen. Da ich es nun nicht für wahrscheinlich hielt, dass sich für die von mir benutzten Metallindividuen so ganz andere thermoelectromotorische Kräfte ergeben würden, wie sie Dr. Klemenčič dann in der That fand, so glaubte ich damals, auf die Ungültigkeit des Thomson'schen Satzes schliessen zu dürfen.

Ich wendete mich nunmehr der Aufgabe zu, die localen Wärmeerscheinungen an den Berührungsflächen von Metallen und Electrolyten messend zu verfolgen. Diese Versuche boten ein um so grösseres Interesse, als man hoffen durfte, durch sie zu einer Erklärung der localen Wärmeerscheinungen zu gelangen, welche für galvanische Elemente von verschiedenen Experimentatoren nachgewiesen worden sind.

Es liegen über diesen Gegenstand bisher nur die nach einer äusserst sinnreichen Methode von Bouty ausgeführten Versuche vor, die sich aber nur auf Electrolyte erstrecken, durch deren Combination sich Elemente ohne secundäre Wärmeerscheinungen zusammenstellen lassen, d. h. solche für die die gesammte von dem Element entwickelte Wärme mit der Stromwärme identisch ist. Für die Frage, deren Aufklärung ich anstrebte, boten daher diese Versuche nichts von Belang. Ob es mir gelungen ist, diese Lücke durch meine calorimetrischen Messungen auszufüllen, wage ich bei der grossen Schwierigkeit dieser Versuche nicht zu entscheiden. Ich will und kann für meine Versuche nur den Werth einer ersten Annäherung in Anspruch nehmen und fühle mich zu dieser Einschränkung um so mehr verpflichtet, als dieselben zu Resultaten geführt haben, die von den Bouty's bedeutend abweichen. Bouty fand, dass die von ihm beobachteten localen Wärmeerscheinungen ganz dem Thomson'schen Satz entsprechen, während meine Resultate trotz wiederholter Ver-

suche zwar untereinander übereinstimmten, von dem besagten Phänomen aber bedeutend abwichen.

Bouty arbeitete mit sehr kurzer Versuchsdauer, während ich, um zu einigermassen messbaren Wärmemengen zu gelangen, jeden Versuch über eine Stunde ausdehnen musste. Es ist daher sehr wohl denkbar, dass sich bei den Bouty'-schen Versuchen das Peltier-Phänomen in vollkommener Reinheit darstellte, während es bei meinen Messungen durch secundäre Einflüsse, wie Strömungen in der Flüssigkeit u. a. getrübt und verdeckt wurde, da sich alle derartigen Störungen bei der langen Versuchsdauer besonders accentuiren mussten.

Allein es kann auch andererseits nicht verkannt werden, dass sich Zweifel, ob denn der Thomson'sche Satz überhaupt im vorliegenden Falle erfüllt werden kann, geltend machen lassen.

Die Messungen Bouty's haben zu dem allgemeinen Resultate geführt, dass an der Kathode eine Abkühlung, an der Anode dagegen eine Erwärmung eintritt. Ich fand diese Beobachtung für die von mir untersuchten Kupfer- und Zinksalze bestätigt, während sich für Cadmiumsulfat und Silbernitrat das umgekehrte Resultat einstellte: es erwärmte sich die Kathode, während sich die Anode abkühlte. Was das Silbernitrat anbelangt, so hatte diese Beobachtung nichts Ueberraschendes, da nach den Messungen Bouty's der Thermostrom in Silbernitrat zwischen Silberelectroden in entgegengesetzter Richtung verläuft wie bei den Kupfer- und Zinksalzen zwischen Kupfer-, bezw. Zinkelectroden. Bei den Cadmiumsalzen ist das aber nicht der Fall, es musste daher eine anderweitige Erscheinung das Peltier-Phänomen stören. Eine einfache Ueberlegung zeigt auch, wo der Grund dieser Störung zu suchen ist.

Wenn man die Lösung eines Electrolyten zwischen Electroden aus dem in ihm enthaltenen Metalle electrolysirt, so sind die durch den chemischen Austausch der Ionen bedingten Wärmeerscheinungen vollkommen ausgeschlossen, da die Wärmetönung an der einen Electrode durch die gleich grosse und entgegengesetzte an der zweiten Electrode vollständig

compensirt wird. Anders verhält es sich dagegen mit gewissen an den Electroden localisirten Wärmeerscheinungen, unter denen in erster Linie die dem Uebergang der Metalle aus dem gelösten Zustand in den festen und vice versa entsprechenden in Betracht kommen. Es kann wohl kaum bezweifelt werden, dass dieser Uebergang an der Kathode eine namhafte Wärmeentwickelung bedingen wird, da sich dort das Metall compact ausscheidet während an der Anode, wo die gleiche Menge des Metalles aufgelöst wird, eine gleiche Wärmemenge absorbirt werden muss. Die diesem Vorgang entsprechenden Wärmeerscheinungen sind also im allgemeinen dem zu erwartenden Peltier-Phänomen entgegengesetzt, sodass es verständlich ist, dass die beobachtete Wärmetönung kleiner ausfällt als die nach dem Thomson'schen Satze zu erwartende, ja dass sich unter Umständen die Wärmeerscheinung umkehren kann. Es würde nach diesen Ueberlegungen die an der Kathode auftretende Wärmetönung sich darstellen lassen durch den Ausdruck:

$$W_1 = \alpha J^2 w t - P + R.$$

Die an der Anode dagegen wäre:

$$W_2 = \alpha J^2 w t + P - R,$$

wo $\alpha J^2 w t$ die dem Joule'schen Gesetz entsprechende Wärmeentwicklung, P die Peltier-Wärme, und R die nicht compensirte, an den Electroden localisirte Wärmeerscheinung von der zuletzt besprochenen Art bezeichnet. Es ist demnach die gesammte an den Electroden localisirte Wärmemenge:

$$P - R = \frac{W_2 - W_1}{2}.$$

Solange nun $P > R$ ist, würde die Erscheinung qualitativ verlaufen, wie sie aus dem thermoelectrischen Verhalten der Combination zu erwarten ist, sowie aber $P < R$ ist, würde sich die Erscheinung umkehren. Quantitativ könnte aber nach diesen Ueberlegungen der Thomson'sche Satz für Electrolyte überhaupt nie erfüllt sein.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. In das Calorimeter tauchte ein unten zugeschmolzenes, mit der Lösung des Electrolyten gefülltes Rohr, dessen aus dem Calorimeter hervorragender Theil mit einer Glocke umgeben

war, welche mit fein zerriebenem Eis gefüllt wurde. Dieselbe hatte den Zweck, eine vollständige Wärmeabgabe seitens der ausserhalb des Calorimeters befindlichen Flüssigkeitssäule herbeizuführen, ehe sie durch Strömungen infolge von Concentrationsunterschieden in das Calorimeter gelangte. Die cylindrischen Electroden waren an Kupferdrähte gelöthet, welche durch einen Guttaperchaüberzug vollständig von der electrolytischen Flüssigkeit isolirt waren. Die Electroden waren so disponirt, dass sich die eine derselben in dem Calorimeter befand, während die andere in die ausserhalb des Calorimeters befindliche Flüssigkeitssäule tauchte. Es versteht sich von selbst, dass die Länge des Rohres so bemessen war, dass es von einer bedeutenden Eisschicht in dem das Calorimeter enthaltenden Kübel bedeckt war. Da der Widerstand der Flüssigkeitssäule sich nicht wesentlich änderte, wie aus der Constanz der Stromintensität erhellte, und da andererseits die ganze Vorrichtung für je einen Kathoden- und Anodenversuch vollkommen ungeändert blieb, so konnte man annehmen, dass bei diesen Versuchen derselbe Bruchtheil der von der ganzen Flüssigkeitssäule nach dem Joule'schen Gesetz entwickelten Wärmemenge in das Calorimeter gelangte.

Die Concentration der angewendeten Lösungen war, wie bei den Versuchen mit galvanischen Elementen so gewählt, dass ein Moleculargewicht des wasserfreien Salzes in 100 Moleculargewichten Wasser aufgelöst war. Als Einheit der Stromintensität fungirt der Strom, der während der Zeiteinheit — 1 Stunde — ein in Milligrammen ausgedrücktes Atomgewicht Kupfer abscheidet: also unter Zugrundelegung des von F. und W. Kohlrausch ermittelten electrochemischen Aequivalentes des Kupfers:

0,05349 Amp.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

Kupfer in Kupfersulfat.

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,029 905 Amp.	90,97 Cal.
Anode " " . .	0,029 846 "	92,56 "

Die mittlere Stromintensität beträgt:

0,029 926 Amp.

und die Peltier-Wärme:

$$\frac{92,56 - 90,97}{2} = 0,795 \text{ Cal.},$$

also für $J = 1$; $\pm$ 1,42 Cal.

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,028 399 Amp.	83,36 Cal.
Anode „ „ . .	0,028 615 „	84,76 „

Die mittlere Stromintensität beträgt:

0,028 507 Amp.,

die Peltier-Wärme: 0,7 Cal.,

also für $J = 1$: $\pm$ 1,31 Cal.

Im Mittel dieser beiden Versuchsreihen ergibt sich also für die der Stromintensität Eins entsprechende Peltier-Wärme:

$\pm$ 1,37 Cal.,

und zwar + für die Anode, — für die Kathode.

Kupfer in Kupfernitrat.

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,040 743 Amp.	98,76 Cal.
Anode „ „ . .	0,040 725 „	99,30 „

Mittlere Stromintensität: 0,040 734 Amp.

Peltier-Wärme: 0,27 Cal.

also für $J = 1$: 0,354 Cal.

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,041 039 Amp.	100,77 Cal.
Anode „ „ . .	0,041 053 „	101,30 „

Mittlere Stromintensität: 0,041 046 Amp.

Peltier-Wärme: 0,265 Cal.

für $J = 1$: 0,345 Cal.

Es ergäbe sich demnach im Mittel dieser beiden Versuchsreihen die der Stromintensität Eins entsprechende Peltier-Wärme zu: $\pm$ 0,35 Cal.

Dieser Werth ist aber unzuverlässig, da trotz aller Vorsicht nicht zu vermeiden war, dass sich an der Kathode basisches Nitrat ausschied. Der Werth für die Peltier-Wärme dürfte also zu klein ausgefallen sein. Ich glaube, man wird sich nicht wesentlich von der Wahrheit entfernen, wenn man die Peltier-Wärme im Kupfernitrat ebenso gross annimmt, wie in dem Kupfersulfat.

Zink in Zinksulfat.

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,027 067 Amp.	78,59 Cal.
Anode „ „ . .	0,027 105 „	80,82 „

Mittlere Stromintensität: 0,027 086 Amp.
Peltier-Wärme: 1,115 Cal.
für $J = 1$: 2,202 Cal.

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,026 943 Amp.	78,77 Cal.
Anode „ „ . .	0,026 866 „	80,86 „

Mittlere Stromintensität: 0,026 905 Amp.
Peltier-Wärme 1,045 Cal.
für $J = 1$: 2,078 Cal.

Es beträgt mithin im Mittel dieser beiden Versuchsreihen die der Stromintensität Eins entsprechende Peltier-Wärme:

$$\pm 2{,}14 \text{ Cal.},$$

und zwar + für die Anode, — für die Kathode.

Cadmium in Cadmiumsulfat.

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,021 685 Amp.	67,99 Cal.
Anode „ „ . .	0,021 729 „	64,71 „

Mittlere Stromintensität: 0,021 707 Amp.
Peltier-Wärme: 1,64 Cal.
für $J = 1$: 4,04 Cal.

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,022 013 Amp.	71,19 Cal.
Anode „ „ . .	0,022 012 „	67,45 „

Mittlere Stromintensität: 0,022 012 Amp.
Peltier-Wärme: 1,87 Cal.
für $J = 1$: 4,54 Cal.,

Es beträgt daher im Mittel dieser beiden Versuchsreihen die der Stromintensität Eins entsprechende Peltier-Wärme:

$$\pm 4{,}29 \text{ Cal.}$$

und zwar — für die Anode, + für die Kathode.

Silber in Silbernitrat.

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,037 509 Amp.	75,44 Cal.
Anode „ „ . .	0,049 918 „	118,10 „

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$W_1 = \alpha J_1^2 wt - J_1 pt, \qquad W_2 = \alpha J_2^2 wt + J_2 pt$$

erhält man für die der Stromintensität 1 Amp. entsprechende Joule-Wärme den Werth:

$$\alpha wt = 50066 \text{ Cal.}$$

Es ist demgemäss für:

Vers. 1.	Joule-Wärme	70,44 Cal.	Vers. 2.	Joule-Wärme	124,75 Cal.
	Entw. Wärme	75,44 „		Entw. Wärme	118,10 „
	Peltier-Wärme	+5,00 Cal.		Peltier-Wärme	−6,65 Cal.
	für $J = 1$	+7,13 „		für $J = 1$	−7,13 „

	Stromintensität	Entwickelte Wärmemenge
Kathode im Calorimeter . .	0,036 705 Amp.	74,76 Cal.
Anode „ „ . .	0,036 417 „	63,91 „

Mittlere Stromintensität: 0,036 562 Amp.
Peltier-Wärme: 5,425 Cal.
für $J = 1$: 7,93 Cal.

Es beträgt demgemäss die der Stromintensität Eins entsprechende Peltier-Wärme im Mittel dieser beiden Versuchsreihen: $\pm 7{,}53$ Cal.
und zwar: — für die Anode, + für die Kathode.

Die beiden Versuchsreihen ergaben keine so gut übereinstimmenden Einzelwerthe wie die übrigen. Es boten diese Versuche eine sehr bedeutende Fehlerquelle infolge der dendritischen Abscheidungen des Silbers an den Electroden, wodurch sich der Widerstand in dem Apparat fortwährend änderte. Immerhin lassen die Versuche über die Richtung und mit hinreichender Annäherung auch über den Werth der localen Wärmeerscheinung keinen Zweifel.

Welche Folgerungen lassen sich nun aus diesen Werthen über die Beziehung zwischen der gesammten von einem galvanischen Elemente entwickelten Wärme und dessen Stromwärme herleiten?

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkte das Daniell'sche Element, so werden wir in demselben die folgenden Wärmevorgänge zu unterscheiden haben. Der Strom geht bei geschlossenem Element von dem Zink durch die Zinksulfatlösung zum Kupfersulfat, um mittelst der Kupferelectrode das Element zu verlassen. Es werden daher nach den obigen Versuchen an der Zinkelectrode:

2 Cal.

entwickelt, an der Kupferelectrode:

1,4 Cal.

absorbirt werden, während an der Trennungsfläche der beiden Electrolyten die dem Austausch des Kupfers gegen das Zink in ihren Sulfaten entsprechende Wärmetönung, sowie die dem Uebergange des Stromes vom Zinksulfat zum Kupfersulfat entsprechende Peltier-Wärme auftritt. Von der letzteren können wir auf Grund aller Erfahrungen, die darüber vorliegen, als verschwindend klein absehen. Die beiden an den Electroden localisirten Wärmetönungen sind von entgegengesetztem Vorzeichen und nahezu gleich, es wird daher so gut wie gar keine Wärme gebunden, die chemische Wärme muss sehr angenähert mit der Stromwärme identisch sein. Das ist ja auch durch alle Experimentatoren übereinstimmend erwiesen worden.

Anders gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn wir in dem Daniell'schen Elemente das Zink durch Cadmium ersetzen. Der Strom fliesst bei geschlossenem Ele-

mente von dem Cadmium durch das Cadmiumsulfat zum Kupfersulfat und zum Kupfer. Es werden mithin an der Cadmiumanode: 4 Cal.
absorbirt, während an der Kupferkathode gleichfalls eine Absorption von 1,4 Cal.
auftritt; an der Grenzfläche der beiden Sulfatlösungen wird die dem chemischen Austausch der beiden Metalle entsprechende Wärmemenge entwickelt.

Es wird mithin die gesammte von dem Element entwickelte Wärmemenge gleich sein der zuletzt besprochenen Wärmemenge, vermindert um die beiden local an den Electroden auftretenden Wärmetönungen; dieselbe muss also kleiner sein als die aus den thermochemischen Daten berechnete.

Zur Bestimmung der gesammten, von dem Element entwickelten Wärmemenge wurde durch das in dem Eiscalorimeter befindliche Element der Strom eines Bunsen'schen Elementes eine Stunde lang hindurchgeleitet, und zwar in derselben Richtung, in welcher der von dem Element allein gelieferte Strom fliessen würde. Die Stromintensität, sowie die Potentialdifferenz zwischen den beiden Electroden wurden in regelmässigen Intervallen von fünf Minuten in absolutem Maasse bestimmt und für jede Einzelbeobachtung der Werth der Stromenergie durch Multiplication der Stromintensität mit der gleichzeitig beobachteten Potentialdifferenz ermittelt. Das Mittel dieser Einzelwerthe erhielt man dann durch die Auflösung des Integrales:

$$\frac{1}{t}\int_0^t J \Delta \, dt$$

mit Hülfe der Simpson'schen Regel. Bezeichnen wir die von dem Elemente entwickelte Wärme mit W, die Stromintensität mit J, die Potentialdifferenz mit Δ, mit t die Zeit, mit α das calorische Aequivalent der Energieeinheit, so gibt:

$$W - \alpha J \Delta t$$

die Wärme, welche das Element bei der gleichen Stromintensität ohne den Hülfsstrom entwickelt hätte.[1]) Es wurden zwei Versuche mit dem Elemente:

1) Vgl. Jahn, Wied. Ann. 28. p. 25. 1886.

$$Cd, CdSO_4\,aq \,||\, CuSO_4\,aq\,Cu$$

ausgeführt.

Versuch 1.

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\varDelta\,dt = 0{,}12104,$$

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}088\,837 \text{ Amp.}, \qquad W = 154{,}49 \text{ Cal.}$$

Setzen wir: $\alpha = 0{,}2377$,

so ist: $\alpha J \varDelta t = 103{,}57$ Cal.

Die von dem Element entwickelte Wärmemenge beträgt also: 50,92 Cal.

oder für die von uns adoptirte Stromeinheit:

30,66 Cal.

Versuch 2.

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\varDelta\,dt = 0{,}10406,$$

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}081\,240 \text{ Amp.}, \qquad W = 135{,}36 \text{ Cal.}$$

Es ergibt sich demnach für die von dem Element entwickelte Wärmemenge:

$$W - \alpha J \varDelta t = 135{,}36 - 89{,}05 = 46{,}31 \text{ Cal.}$$

oder für die Einheit der Stromintensität:

30,49 Cal.

Es ist mithin die gesammte von dem Elemente entwickelte Wärmemenge gleich:

30,58 Cal.

im Mittel dieser beiden Versuche.

Nun beträgt nach den Messungen von Thomsen die Wärmetönung:

$(Cd, O, SO_3\,aq) = 89{,}88$ Cal., $(Cu, O, SO_3\,aq) = 55{,}96$ Cal.,

wonach die zu erwartende chemische Wärme gleich:

33,92 Cal.

wäre, d. h. um beiläufig 3,5 Cal. höher als die gesammte von dem Elemente entwickelte Wärme. Die letztere geht

ihrer Gesammtheit nach in Stromwärme über. Ich fand für die electromotorische Kraft des Elementes:

0,6782, resp. 0,6780,

also im Mittel: 0,6781 Volt,

woraus sich für die Stromwärme der Werth:

31,04 Cal.

ergibt, also in sehr naher Uebereinstimmung mit der gesammten, von dem Elemente entwickelten Wärme.

Es ist von F. Braun gelegentlich seiner schönen Untersuchung über die Beziehung von chemischer Wärme und Stromwärme darauf hingewiesen worden, dass für sämmtliche Elemente, welche Silbersalze enthalten, die Abweichungen zwischen diesen beiden Grössen besonders gross sind. Meine Messungen haben dieselben Resultate ergeben. So fand ich für das Element:

$Cu, Cu(NO_3)_2\,aq \mid Ag_2(NO_3)_2\,aq, Ag_2$

die gesammte entwickelte Wärme im Mittel zweier Versuche gleich: 30,5 Cal.

Da sich das Kupfer auflöst, so müssen an der Kupferelectrode: 1,4 Cal.

entwickelt werden, wenn wir für das Kupfernitrat denselben Werth in Rechnung bringen, wie für das Kupfersulfat. Ferner werden an der Kathode, wo sich die der aufgelösten Kupfermenge äquivalente Menge Silber niederschlägt, nach unseren Versuchen: 7,53 Cal.

entwickelt. Es sind also: 9 Cal.

jedenfalls durch die localen Processe an die Electroden gebunden, mithin für die Strombildung verloren, sodass die Stromwärme: $30{,}5 - 9 = 21{,}5$ Cal.

betragen sollte. Ich fand für die electromotorische Kraft dieses Elementes im Mittel von vier Bestimmungen:

0,458 Volt,

woraus sich die Stromwärme zu:

20,96 Cal.,

also in sehr befriedigender Uebereinstimmung mit der oben gefundenen Zahl berechnet.

Nehmen wir an, dass auch für das Silber in Silbersulfat die locale Wärmeerscheinung dieselbe sei, wie für das Silber

in Silbernitrat, so lässt sich die in Frage stehende Beziehung noch an einigen weiteren Elementen prüfen.

Für das Element:

$$Cu,\ CuSO_4\,aq \,||\, Ag_2SO_4\,aq,\ Ag_2$$

müssten demnach Gesammtwärme und Stromwärme in derselben Beziehung zu einander stehen, wie für das zuletzt besprochene Element.

Die Gesammtwärme wurde in zwei Versuchen gemessen.

Versuch 1.

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\varDelta\,dt = 0{,}063\,824,$$

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}038\,071 \text{ Amp.,} \qquad W = 75{,}74 \text{ Cal.}$$

Es beträgt mithin die von dem Elemente entwickelte Wärme: $W - \alpha J\varDelta t = 75{,}74 - 54{,}62 = 21{,}12$ Cal. oder für die Stromeinheit:

29,67 Cal.

Versuch 2.

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\varDelta t = 0{,}060\,289,$$

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}037\,078 \text{ Amp.,} \qquad W = 71{,}875 \text{ Cal.}$$

Daraus berechnet sich die von dem Element entwickelte Wärme zu:

$$W - \alpha J\varDelta t = 71{,}88 - 51{,}59 = 20{,}29 \text{ Cal.}$$

oder auf die Einheit der Stromintensität bezogen:

29,77 Cal.

Die gesammte von dem Element entwickelte Wärme beträgt also im Mittel dieser beiden Versuche:

29,72 Cal.

Davon sollten nach unserer Voraussetzung:

9 Cal.

gebunden sein, sodass für die Stromwärme:

$$29{,}72 - 9 = 20{,}72 \text{ Cal.}$$

blieben, woraus sich für die electromotorische Kraft der Werth: 0,452 Volt

berechnet. Die directe Bestimmung ergab:

0,418 Volt,

also in befriedigender Uebereinstimmung mit der berechneten Zahl.

Für das Element:

$$Zn,\ ZnSO_4aq \,\|\, Ag_2SO_4aq,\ Ag_2,$$

ergab die Bestimmung der Gesammtwärme folgendes Resultat:

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\varDelta\, dt = 0{,}058\,656,$$

$$\frac{1}{t}\int_0^t J dt = 0{,}038\,291 \text{ Amp.}, \quad W = 106{,}27 \text{ Cal.}$$

Es beträgt mithin die von dem Element entwickelte Wärme:

$$W - \alpha J \varDelta t = 106{,}27 - 50{,}19 = 56{,}08 \text{ Cal.}$$

oder auf die Einheit der Stromintensität bezogen:

78,34 Cal.

Da nun nach unseren obigen Versuchen die locale Wärmetönung an der Zinkelectrode:

+ 2,14 Cal.,

an der Silberelectrode: + 7,53 Cal.

beträgt, so wären also: 9,67 Cal.

gebunden, die Stromwärme müsste mithin:

$$78{,}34 - 9{,}67 = 68{,}67 \text{ Cal.}$$

betragen. Ich bestimmte die electromotorische Kraft dieses Elementes zu: 1,515 bezw. 1,510,

also im Mittel zu: 1,513 Volt,

woraus sich die Stromwärme zu:

69,25 Cal.,

also in sehr naher Uebereinstimmung mit dem oben gefundenen Werthe berechnet.

Für das Element:

$$Cd,\ CdSO_4aq \,\|\, Ag_2SO_4aq,\ Ag_2$$

ergaben zwei Versuche zur Bestimmung der Gesammtwärme folgende Resultate:

Versuch 1:

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\Delta\,dt = 0{,}070\,301\,,$$

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}044\,398 \text{ Amp.}, \quad W = 109{,}03 \text{ Cal.}$$

Es beträgt mithin die von dem Element entwickelte Wärme:

$$W - \alpha J\Delta t = 109{,}03 - 60{,}16 = 48{,}87 \text{ Cal.}$$

oder für die Stromeinheit:

58,88 Cal.

Versuch 2:

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\Delta\,dt = 0{,}067\,328\,,$$

$$\frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}042\,382 \text{ Amp.}, \quad W = 104{,}40 \text{ Cal.}$$

Es berechnet sich demgemäss die von dem Element entwickelte Wärme zu:

$$W - \alpha J\Delta t = 104{,}40 - 57{,}61 = 46{,}79 \text{ Cal.}$$

oder auf die Einheit der Stromintensität bezogen zu:

59,05 Cal.

Die gesammte von dem Element entwickelte Wärmemenge beträgt also im Mittel dieser beiden Versuche:

58,97 Cal.

Da an der Cadmiumanode Wärme absorbirt wird, so kommt dieselbe hier nicht mehr in Betracht, dagegen ist die an der Silberkathode entwickelte Wärmemenge von:

7,53 Cal.

von der Gesammtwärme abzuziehen, um die Stromwärme zu erhalten; dieselbe betrüge mithin:

51,44 Cal.

Für die electromotorische Kraft dieses Elementes fand ich: 1,138, bezw. 1,131,

also im Mittel: 1,135 Volt,

woraus sich die Stromwärme zu:

51,95 Cal.,

also in sehr befriedigender Uebereinstimmung mit dem obigen Werthe berechnet.

Zum Schluss sei es mir gestattet, noch auf eine Folgerung der bisher dargelegten Betrachtungsweise hinzudeuten. In dem Element von Warren de la Rue:

$$Zn,\ ZnCl_2 aq \,||\, Ag_2Cl_2,\ Ag_2,$$

löst sich das Zink als Zinkchlorid auf, während die äquivalente Menge Chlorsilber an der Kathode unter Abscheidung von Silber zerlegt wird. Nun ist es aber bei der Unlöslichkeit des Chlorsilbers, auch in concentrirter Zinkchloridlösung, klar, dass von einer eigentlichen Electrolyse des Chlorsilbers nicht die Rede sein kann. Man hat vielmehr den Vorgang so aufzufassen, dass sich auch an der Kathode zunächst Zink ausscheidet, welches dann sofort das Chlorsilber nach der Gleichung: $Zn + Ag_2Cl_2 = ZnCl_2 + Ag_2$ zerlegt. Es kann daher auch an der Berührungsfläche von Silber und Chlorsilber kein Peltier-Phänomen eintreten, vielmehr wird allein die an der Zinkelectrode entwickelte Wärmemenge von der Gesammtwärme in Abzug zu bringen sein, um die Stromwärme zu erhalten. Ich habe, um diese Folgerung durch den Versuch zu prüfen, die während der Electrolyse von gelöstem Zinkchlorid zwischen Zinkelectroden auftretenden localen Wärmeerscheinungen zu messen gesucht, bin aber zu keinen scharfen Resultaten gelangt, da die Bildung von basischem Chlorid den Versuch in empfindlicher Weise störte. Immerhin sprechen aber die von mir erhaltenen Zahlen sehr deutlich für die Richtigkeit der obigen Behauptung. So erhielt ich für eine mittlere Stromintensität von:

0,040 827 Amp.

an der Kathode eine Entwicklung von:

85,25 Cal.,

an der Anode von: 89,77 Cal.

Demnach betrüge die Peltier-Wärme:

2,26 Cal.

oder auf die Stromeinheit bezogen:

2,96 Cal.

Die Concentration der zu diesen Versuchen verwendeten Lösung war: $ZnCl_2 + 50\,H_2O$.

Da ich nun für das mit der gleichen Lösung beschickte Warren de la Rue'sche Element die Gesammtwärme im Mittel zweier Versuche zu:

48,99 Cal.

bestimmt habe, so würde die Stromwärme:

$$48{,}99 - 2{,}96 = 46{,}03 \text{ Cal.}$$

betragen. Die electromotorische Kraft dieses Elementes beträgt nach meinen Bestimmungen:

1,017 Volt,

woraus sich die Stromwärme zu:

46,56 Cal.,

also in sehr befriedigender Uebereinstimmung mit der obigen Zahl berechnet.

Die Gesammtheit dieser Beobachtungen drängt also zu dem Schluss, dass die secundären von den galvanischen Elementen entwickelten Wärmemengen an den Berührungsstellen der Metalle und Electrolyte localisirt sind, dass sie also in der That als eine Art Peltier-Phänomen aufzufassen sind.

Es ist schon früher hervorgehoben worden, dass die von mir für Metalle und Electrolyte gefundenen Peltier-Wärmen mit dem Thomson'schen Satz nicht übereinstimmen.

In der nachstehenden Tabelle sind die direct beobachteten und die nach dem besagten Satze berechneten Wärmemengen zusammengestellt.

	Beobachtet	Berechnet
$Cu - CuSO_4$	−1,4 Cal.	−9,42 Cal.
$Zn - ZnSO_4$	−2,14 "	−9,57 "
$Cd - CdSO_4$	+4,29 "	−8,22 "
$Ag - AgNO_3$	+7,53 "	+2,27 "

Den berechneten Werthen liegen die von Bouty[1]) bestimmten thermoelectrischen Kräfte zu Grunde, mit denen die neuerdings von Gockel[2]) ermittelten Werthe in sehr befriedigender Weise übereinstimmen.

Ueber den muthmasslichen Grund der sehr bedeutenden

1) Bouty, Wiedemann, Electricität. **2.** p. 351.

2) Gockel, Wied. Ann. **24.** p. 618. 1885.

Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Grössen habe ich mich schon oben geäussert; hier möchte ich nur noch auf eine scheinbare Schwierigkeit zurückkommen.

Die Beobachtungen von Czapski, Gockel und mir haben übereinstimmend zu dem Resultate geführt, dass der von Helmholtz'sche Satz, der nichts anderes zu sein scheint, als der auf polarisationsfreie Elemente ausgedehnte Thomson'sche Satz, für alle bisher untersuchten Elemente mit grosser Annäherung zutrifft. Dieser Satz hat aber für einzelne Electroden gar keine Bedeutung, worauf schon Duhem hingewiesen hat, und das Nichtzutreffen dieses Satzes für einzelne Electroden kann die Beweiskraft der mit Elementen ausgeführten Versuche um so weniger in Frage stellen, als in neuester Zeit G. Meyer[1]) durch sorgfältige Versuche erwiesen hat, dass im allgemeinen der Werth des Temperaturcoëfficienten eines Elementes, den man aus den Temperaturcoëfficienten zwischen Metallen und Flüssigkeiten, sowie zwischen Flüssigkeiten und Flüssigkeiten berechnet, mit dem wirklich beobachteten nicht übereinstimmt. Es scheinen da ziemlich complicirte Verhältnisse vorzuliegen, deren Aufklärung künftigen Untersuchungen zu überlassen ist.

Vorstehende Untersuchung wurde in dem chemischen Institute der hiesigen Universität ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Diretor desselben, Hrn. Prof. Skraup, meinen wärmsten Dank auszusprechen für die zuvorkommende Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Räume und Hülfsmittel des Instituts zur Benutzung überliess.

Graz, im Mai 1888.

1) G. Meyer, Wied. Ann. **33**. p. 265. 1885.

IV. *Bemerkungen zu dem Aufsatze des Hrn. Foeppl über die Leitungsfähigkeit des Vacuums*[1]; *von E. Edlund.*

In der citirten Abhandlung sucht Hr. Foeppl experimentell zu beweisen, dass der electrische Widerstand der Luft in sehr verdünntem Zustande ausserordentlich gross sei. Seine Versuche waren in folgender Weise angeordnet. Zwei aus Glasröhren verfertigte Spiralen waren miteinander durch zwei gerade Glasröhren luftdicht verbunden, und die in diesem Röhrensystem eingeschlossene Luft konnte mit einer Quecksilberpumpe verdünnt werden. Ueber die eine Spirale A wurde eine andere Spirale aus Kupferdraht in vielen Windungen geschoben, und die andere Spirale B war mit ihrer horizontal gerichteten Axe so aufgestellt, dass die Windungsebenen in den magnetischen Meridian fielen. Von einem Stativ hing senkrecht über die Mitte der Spirale B ein Coconfaden herab, der einen in dem cylindrischen Hohlraum der Spirale schwingenden Magnetspiegel trug. Zum Schutz gegen Luftströmungen diente ein über die Spirale gestelltes Gehäuse aus Papier und Glas. Die Schwingungen des Spiegels konnten mit Hülfe von Fernrohr und Scala in der gewöhnlichen Weise beobachtet werden.

Wenn nun ein durch die Kupferspirale gehender galvanischer Strom geöffnet oder geschlossen würde, könnte man, falls die Luft ein ziemlich guter Leiter wäre, nach Foeppl's Ansicht, erwarten, dass dadurch eine so starke Inductions-electromotorische Kraft in der Spirale A entstände, dass der dadurch verursachte Strom auf den Magnetspiegel einwirken würde. Foeppl fand aber, dass der Spiegel keinen Ausschlag zeigte, man mochte den inducirenden Strom so stark nehmen, wie man wollte. Wenn man dagegen statt der Glasspiralen zwei ihnen ähnlichen Spiralen aus Kupferdraht, welche miteinander durch Kupferdrähte verbunden waren, benutzte, so wurde der Inductionsstrom so stark, dass der Magnetspiegel herumgeworfen wurde. Hieraus schliesst Foeppl, dass der

1) Foeppl, Wied. Ann. **33.** p. 492. 1888.

Widerstand der verdünnten Luft oder des Vacuums im Vergleiche mit dem der Metalle ausserordentlich gross sein muss.

Dieser Schlussfolgerung kann ich meinestheils nicht beistimmen. Durch experimentelle Untersuchungen ist bewiesen, dass die durch Volta- oder Magnetinduction in den Metallen erregte electromotorische Kraft von der Natur der Metalle unabhängig ist, sie ist z. B. für Kupfer gleich gross wie für Platin u. s. w. Dieses Gesetz gilt wohl auch für Leiter zweiter Ordnung, wenigstens ist es für Zinkvitriollösung durch Versuche festgestellt. Es entsteht nun die Frage, ob dasselbe Gesetz auch für gasartige Körper gültig sei, d. h. ob die durch Volta- oder Magnetinduction in den Gasen erregte electromotorische Kraft ebenso gross, wie in den Metallen sei. So viel ich weiss, hat man nicht einmal versucht, diese Frage auf theoretischem oder experimentellem Wege zu beantworten. Die Gase verhalten sich in electrischer Hinsicht auf ganz andere Weise als die Leiter erster und zweiter Ordnung. Der Potentialunterschied zwischen zwei Punkten auf einem metallischen oder flüssigen Leiter ist dem Widerstand zwischen denselben Punkten, multiplicirt mit der Stromstärke, proportional; bei den Gasen dagegen ist dieser Unterschied unabhängig von der Stromstärke. Bei den metallischen und flüssigen Leitern ist der Widerstand dem Querschnitte umgekehrt proportional, bei den Gasen ist derselbe gleich gross, der Querschnitt mag grösser oder kleiner sein. Die Wärmeentwickelung des Stromes ist bei den Leitern erster und zweiter Ordnung dem Quadrate der Stromstärke, bei den Gasen dagegen vielmehr der ersten Potenz derselben proportional. Es scheint mir deswegen sehr gewagt zu sein, ohne alle theoretische und experimentelle Beweise, der Inductionsconstante für die Gase denselben Werth wie für die festen Körper beizulegen. Die Schlussfolgerung, die Foeppl aus seinen Versuchen gezogen, basirt aber auf dieser Annahme.

Wenn die Stromleitung ausschliesslich aus Leitern erster und zweiter Ordnung besteht, so wird die Stromstärke i nach der Ohm'schen Formel $e/(m + n)$ berechnet, wo e die electromotorische Kraft und $m + n$ den gesammten Widerstand be-

deutet. Wenn aber der Widerstand n von einer Luftsäule herrührt, so wird die Formel $i = (e - n)/m$. Nach der ersten Formel entsteht ein Strom, wie schwach auch die electromotorische Kraft sei; nach der letzten muss $e > n$ sein, wenn ein Strom entstehen soll. Dass diese letzte von mir[1]) aus theoretischen Gründen deducirte Formel richtig sein muss, ist schon experimentell bewiesen. Durch die Versuche von Warren de la Rue und Müller[2]) und andere ist festgestellt, dass die Stromstärke im fraglichen Falle durch die Formel $i = e/(m + n/i)$ berechnet werden kann; welche Formel mit der meinigen identisch ist. Wenn dann, wie Foeppl es gethan, die Stromstärke mit der unveränderten Ohm'schen Formel berechnet wird, kann wohl nicht ein zuverlässiges Resultat erreicht werden.

Frühere Versuche über den Durchgang des Stromes durch eine Gassäule haben gezeigt, dass, sobald die Luft unter einer gewissen Grenze verdünnt wird, die Stromstärke unverändert bleibt, wenn der Abstand der Electroden z. B. von 1 bis 30 cm vergrössert wird. Diese Thatsache scheint wohl zu beweisen, dass der Widerstand der verdünnten Luft sehr klein sein muss. Uebrigens ist bekannt, dass man durch Influenz (nicht Volta- oder Magnetinduction) in sehr verdünnter Luft Lichterscheinungen hervorbringen kann, welche Thatsache nicht wohl möglich wäre, wenn die Bewegung des electrischen Fluidums durch den Widerstand verhindert würde. Ferner ist durch Versuche bewiesen, dass der Widerstand bis zu der äussersten Verdünnung, die mit der Pumpe hervorgebracht werden kann, unaufhörlich abnimmt. Das Foeppl bei seinem Versuche, Inductionsströme in verdünnter Luft durch Voltainduction hervorzubringen, ein negatives Resultat erzielt, kann deswegen meiner Ansicht nach nicht darauf beruhen, dass der Widerstand zu gross sei, sondern hat wahrscheinlich seine Ursache darin, dass die Inductionsconstante der Gase zu unbedeutend ist.

Für eine solche Erklärung des von Foeppl erhaltenen

1) E. Edlund, Wied. Ann. **15.** p. 165. 1882.

2) W. de la Rue u. Müller, Compt. rend. **86.** p. 1072. 1878.

Resultates spricht folgender Umstand: Hittorf[1]) hat gefunden, dass 180 Bunsen'sche, aus Zink, Kohle und Chromsäurelösung bestehende Elemente im Stande waren, durch die verdünnte Luft zwischen Electroden sich unter Lichterscheinung zu entladen. Wird die electromotorische Kraft eines Elementes gleich 1,9 Volt gesetzt, so wird die ganze electromotorische Kraft = 348 Volt. Unter Voraussetzung, dass die Inductionsconstante für die Gase ebenso gross sei, wie für die Leiter erster Ordnung, berechnet Foeppl, dass die in der Spirale A inducirte electromotorische Kraft mehr als 5000 Volt betrug. Um den Widerstand zu verringern, wurde die Spirale B weggenommen, die Spirale A durch ein ganz kurzes Verbindungsrohr geschlossen und darauf die Spannkraft der eingeschlossenen Luft auf 1,5 mm Quecksilberdruck gebracht. Bei dem Oeffnen und Schliessen des inducirenden Stromes wurde aber keine Lichterscheinung in der Spirale beobachtet. Nun ist die Frage, warum konnte Foeppl mit seiner starken electromotorischen Kraft keine Lichterscheinung hervorbringen, da dies mit einer mehr als 14 mal geringeren Kraft bei den Hittorf'schen Versuchen gelungen war, obwohl der Strom bei diesen Versuchen auch den bedeutenden Widerstand zwischen den Electroden und dem Gase zu überwinden hatte? Nach meiner Ueberzeugung erreichte die electromotorische Kraft bei Foeppl's Versuchen nicht im entferntesten 5000 Volt, sondern war in der That viel kleiner, eine Folge davon, dass die Inductionsconstante für die Gase geringer als für die übrigen Leiter ist.

---

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 612. 1879.

V. *Magnetische Untersuchung einiger Gase; von A. Toepler und R. Hennig.*

(Aus den Sitzungsber. d. königl. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin vom 15. März 1888; mitgetheilt von den Herren Verfassern.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 1.)

Bekanntlich hat Quincke durch eine verdienstvolle Experimentaluntersuchung[1]) an Flüssigkeiten im homogenen, magnetischen Felde eine Druckerscheinung nachgewiesen; es entsteht an der von Luft begrenzten Flüssigkeitsoberfläche eine hydrostatisch messbare, senkrecht zur Oberfläche gerichtete Druckdifferenz, welche durch

$$p = k H^2$$

ausgedrückt werden kann und bei magnetischen Flüssigkeiten nach aussen, bei diamagnetischen nach innen wirkt. Hierbei bedeutet k eine nur von der Natur der Flüssigkeit abhängige Constante, H die Intensität des Magnetfeldes. Quincke bestimmte die Constante k für eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten aus der Steighöhe in einer U-förmigen Glasröhre, indem er die eine der beiden Flüssigkeitskuppen plötzlich einem starken Magnetfelde aussetzte, während die andere einer magnetischen Kraft nicht unterworfen war, und macht dazu die Bemerkung,[2]) dass sich dieselbe Methode auch auf Gase anwenden lasse, indem man die atmosphärische Luft über einer diamagnetischen Flüssigkeit durch andere Gase ersetzt.

Es war nicht zu bezweifeln, dass derartige Vergleichsbeobachtungen, nacheinander mit verschiedenen Gasen angestellt, mit praktischen Schwierigkeiten verknüpft sein würden wegen der relativen Kleinheit der zu beobachtenden Unterschiede. In der That würde ein Fehler, welcher bei den auf einander bezogenen Vergleichsbeobachtungen beispielsweise in der Ausgleichung oder Bestimmung der Feldstärke begangen würde, einen 40 bis 50 mal grösseren Fehler im gesuchten Resultate zur Folge haben können, wenn die Gase

---

1) Quincke, Sitzungsber. d. Berl. Acad. **1.** p. 17. 1884 u. Wied. Ann. **24.** p. 347. 1885.

2) l. c. p. 25.

unter Atmosphärendruck untersucht werden. Da es nichtsdestoweniger wünschenswerth erschien, auf Grund der Quincke'schen Druckerscheinungen magnetische Beobachtungen an Gasen anzustellen, so wurde die im Folgenden beschriebene Methode benutzt, bei welcher zwei Hauptfehlerquellen, nämlich die magnetische Wirkung auf die das Gas absperrende Flüssigkeit und der Einfluss der verschiedenen Gasschwere, durch ein Compensationsverfahren beseitigt sind. Wenngleich die Versuchsanordnung in hohem Grade einfach ist, so erfordern die Beobachtungen wegen ihrer Feinheit dennoch Zeit und Mühe. Dieser Umstand, sowie die Thatsache, dass über den Magnetismus der Gase verhältnissmässig wenige Messungen vorliegen, mögen es rechtfertigen, dass wir Resultate mittheilen, welche noch der Vervollständigung bedürfen.

In der Fig. 1 ist die Zusammenstellung des benutzten Apparates schematisch dargestellt, wobei der Deutlichkeit halber von der Wiedergabe der wirklichen Grössenverhältnisse abgesehen ist.

Zwischen den beiden einander gegenüberstehenden, kreisförmigen Polflächen eines Ruhmkorff'schen Electromagnets wird eine in der Mitte schwach geknickte, im übrigen gut cylindrische, beiderseits offene, enge Glasröhre *ab* vermittelst zweier seitlicher Träger *nn* in der Weise festgehalten, dass eine etwa 2 bis 3 cm lange, leicht bewegliche Flüssigkeitssäule *cd* (meistens Petroleum) an der Knickungsstelle im Gleichgewichte einspielt. Weder die Träger, noch die geknickte Röhre, welche der Kürze halber magnetische Libelle heissen mag, sind mit dem Electromagnete oder dessen Träger in Berührung, wodurch etwaige Erschütterungen der Libelle durch die Deformationen des Eisenkerns beim plötzlichen Magnetisiren und Entmagnetisiren ausgeschlossen sind. Auf die Flüssigkeitskuppe *d* ist ein verticales Mikroskop *m* mit Glasscala im Ocular eingestellt; das Mikroskop ist ebenfalls auf einem besonderen Gestell befestigt.

In dem Raume zwischen den parallelen Polflächen, welcher nahe als ein homogenes Feld anzusehen ist, ist es möglich, der Libelle eine solche Stellung zu geben, dass die

magnetischen Wirkungen auf die Flüssigkeitskuppen sich aufheben, sodass der Flüssigkeitsfaden bei starker Magnetisirung stehen bleibt. Werden nun in die Libellenschenkel zwei verschiedene Gase gebracht, so rührt der beim Magnetisiren entstehende Libellenausschlag nur von der Verschiedenheit im Magnetismus der beiden Gase her. In Wirklichkeit braucht selbstverständlich die erwähnte Compensation nur angenähert erreicht zu sein; eine Abweichung von der völligen Compensation wird durch einen Vorversuch bestimmt und in Rechnung gezogen. Aus dem im Mikroskop gemessenen Ausschlage und aus der als bekannt vorausgesetzten Feldstärke berechnet sich die Constante k sehr einfach, wenn man vorher den Knickungswinkel α (vgl. Fig. 1) ermittelt hat. Ist dieser Winkel so klein, dass für ihn Sinus und Tangens vertauscht werden können, so entspricht einer im Mikroskop gemessenen Verschiebung von der Grösse b eine hydrostatische Druckdifferenz der beiden Kuppen von der Grösse:

$$\sigma b \sin \alpha,$$

wenn σ das specifische Gewicht der Libellenflüssigkeit bedeutet. Bezeichnet H die Feldstärke, so ist also:

$$k = \frac{\sigma b \sin \alpha}{H^2}. \tag{1}$$

Zu bemerken ist, dass die Libelle für die Beobachtung nur so eingestellt zu werden braucht, dass die beiden Libellenschenkel nahe in eine Verticalebene fallen; es ist nämlich unter der gemachten Voraussetzung, dass α klein ist, gleichgültig, ob die beiden Libellenschenkel gegen den Horizont gleiche Neigung haben oder nicht.

Um den Knickungswinkel der Libelle genau festzustellen, bedient man sich, wie bei der gewöhnlichen Röhrenlibelle, eines sogenannten Libellenprobers, d. h. einer in drei Punkten gestützten Unterlage, welche mittels einer getheilten Elevationsschraube um kleine Winkelgrössen gegen den Horizont geneigt werden kann. Verschiebt sich der Flüssigkeitsfaden der magnetischen Libelle um die Strecke a, falls dieselbe in der Knickungsebene um die kleine Winkelgrösse β geneigt wird, so ist:

$$\sin \alpha = \frac{l}{a} \sin \beta,$$

worin l die Länge des Flüssigkeitsfadens (genauer den Horizontalabstand der Kuppen) bedeutet. Dasselbe Hülfsmittel dient auch, um zu ermitteln, ob die Libellenschenkel mit hinreichender Annäherung als gerade gelten können. Selbstverständlich sind nur ausgesuchte Röhren zu benutzen.

Die Kürze der Flüssigkeitssäule ist von Nutzen, da sie der Beweglichkeit zu Gute kommt; auch der Temperatureinfluss wegen der Längendehnung wird dadurch vermindert. Bei der 3 mm weiten Röhre, welche zu den unten mitgetheilten Beobachtungen diente, betrug der Knickungswinkel $\alpha = 1^0 53{,}5'$; ein Scalentheil im Mikroskop entsprach einer Verschiebung der Flüssigkeit um 0,0437 mm. Da der Flüssigkeitsfaden nach jeder Ablenkung mit erheblicher Genauigkeit, nämlich bis auf Bruchtheile eines Scalenintervalls, wieder in die alte Gleichgewichtslage zurückkehrte, so ergiebt sich, dass das Instrument eine Druckdifferenz von ein Zehnmilliontel Atmosphäre noch anzeigt. Diese Genauigkeit hat nichts Ueberraschendes, wie man sofort erkennt, wenn man vergleichsweise die hydrostatischen Kräfte berechnet, welche die Luftblase einer gewöhnlichen, feineren Röhrenlibelle bei deren Neigung in Bewegung setzen. Diese Kräfte sind noch kleiner als die obigen.

Die Empfindlichkeit des Druckmessers und die Kleinheit der zu messenden Kräfte machen eine ganz besondere Vorkehrung für die Zu- und Ableitung der zu untersuchenden Gase nöthig. Da ein Zehnmilliontel einer Atmosphäre dem Schweredruck einer verticalen Luftsäule von nicht mehr als etwa 0,8 mm Höhe gleichkommt, so ist klar, dass, wenn die Libellenschenkel mit verschiedenen Gasen gefüllt sind, schon durch die Verschiedenheit der Gasschwere Druckdifferenzen entstehen können, welche die zu messenden Drucke bei weitem übersteigen.[1]) Daher wurde an das Ende der Libelle bei b mittels eines kurzen Gummischlauches das Rohrsystem $b\,e\,f\,g$ (s. Fig. 1) angesetzt und gehörig befestigt. Die Verbindung zwischen e und f war jedoch beweglich, sodass das gerade

1) Wollte man nach der im Eingang erwähnten Vergleichsmethode beobachten, so würde selbstverständlich dieselbe Schwierigkeit zu beachten sein.

Rohrstück fg möglichst genau in dieselbe Horizontalebene eingestellt werden konnte, in welcher die Kuppen der beiderseits mit Luft gefüllten Libelle einspielten. Die Röhre fg war mindestens 50 cm lang und endete mit einer feinen Oeffnung. Zur Füllung mit dem zu untersuchenden Gase diente die enge Zuleitung hi, welche sich in den Libellenschenkel b bis nahe zur Kuppe d fortsetzt. Die Füllung geschieht langsam, indem man zugleich das Ende a der Libelle verschliesst. Wenn das ganze Rohrsystem von d bis g mit dem Gase erfüllt ist, so schliesst man den Hahn h und öffnet wiederum a. Nunmehr ist die Blase offenbar genau an derselben Stelle im Gleichgewicht, an welcher sie vor der Einführung des Gases einspielte, weil die Punkte d und g in derselben Horizontalebene liegen. Der Einfluss der ungleichen Gasdichte ist also compensirt, gleichgültig, welche Gasfüllung in der Röhre besteht. Diese Compensation ändert sich auch während der nun folgenden magnetischen Beobachtung für längere Zeit nicht, denn die bei g durch Diffusion langsam eindringende Luft muss erst bis zum Punkte f vorgeschritten sein, bevor sie Einfluss auf das Gleichgewicht der Gasmasse ausüben kann.[1]) Zu erwähnen ist ferner, dass selbst schwache

1) Bemerkung von Toepler: Wie sehr die aërostatischen Druckkräfte in Betracht kommen, zeigte sich, wenn man an dem Apparate nach geschehener Füllung, z. B. mit Leuchtgas, die Röhre fg um wenige Millimeter höher oder tiefer einstellte; es entstand sofort eine messbare Verschiebung der Libellenflüssigkeit. Ich will auch bemerken, dass schon früher Hr. Recknagel (Wied. Ann. 2, p. 291. 1877) sich mit ähnlichen feinen aërostatischen Messungen befasst hat. Recknagel misst mit seinem Differentialmanometer, welches aus einer schwach ansteigenden Röhre in Verbindung mit einem weiten Gefäss, ähnlich dem Druckmesser des Riess'schen Luftthermometers besteht, den Unterschied des Bodendrucks, welcher zwischen einer 2 m hohen Gassäule und einer gleich hohen Luftsäule besteht, und berechnet daraus das specifische Gewicht des Gases. Ich kann nicht nur die Angaben des Hrn. Recknagel bezüglich der Brauchbarkeit der Methode bestätigen, sondern auch hinzufügen, dass zu derselben Gasdichtenbestimmung mit meiner Libelle eine Gassäule von nur 0,1 anstatt 2 m völlig ausreichte, da der Ausschlag z. B. für Leuchtgas dann schon mehr als 50 Mikroskoptheile betrug. Recknagel hat auch schon Petroleum als manometrische Flüssigkeit empfohlen. Die mit der Libelle ermöglichten, enorm feinen Druckmes-

Luftströmungen in der Nähe von *a* die Libelle beunruhigen; man thut daher gut, in dieses Rohrende einen lockeren Baumwollpfropfen zu stecken.

Unter Beachtung der besprochenen Vorsichtsmaassregeln ergeben sich recht befriedigende Uebereinstimmungen in den Beobachtungen der durch die Gase veranlassten magnetischen Verschiebungen. Als Beispiel lassen wir eine Reihe successiver Mikroskopablesungen folgen, welche bei Sauerstofffüllung erhalten wurden, als das Feld mit 10 Bunsenelementen abwechselnd magnetisirt und entmagnetisirt wurde:

11,5		12,1		12,0		11,5	Mittel: 11,8.
	34,9		34,7		34,1		„ 34,6.

Die mittlere Differenz 22,8 ist jedenfalls bis auf wenige Procente genau. Durchschnittlich gleich gute Einstellungen ergaben die anderen Gase. Zu bemerken ist, dass, wie auch die eben mitgetheilte Zahlenreihe erkennen lässt, die Ausschläge der Libelle bei unveränderter Füllung und wiederholter Magnetisirung stetig, aber langsam kleiner wurden, was wohl zum Theil in der einseitigen Veränderung des Flüssigkeitsfadens durch Gasabsorption begründet sein mag.

Eine Hauptsache ist selbstverständlich die Beschaffenheit der Libellenflüssigkeit. Dieselbe muss, abgesehen von ihren chemischen und molecularen Beziehungen zu den Gasen, leicht beweglich und sehr gut benetzend sein und eine niedrige Dampfspannung besitzen. Ausser dem vortrefflich geeigneten Petroleum vom specifischen Gewicht 0,801 wurden Alkohol und Schwefelsäure versucht, ersterer bei Beobachtungen mit Sauerstoff. Diese stimmten mit den mittelst Petroleum angestellten gut überein. Schwefelsäure erfordert

---

sungen scheinen mir geeignet, gewisse Eigenschaften und Erscheinungen bei Gasen und Dämpfen, z. B. Ausdehnungscoëfficienten, Dissociation u. s. w., ohne Einfluss der Gefässwände zu studiren. Zu den beschriebenen magnetischen Beobachtungen sei noch bemerkt, dass die beiden Kuppen zum Zwecke der Compensation auch in zwei getrennten, jedoch durch einen und denselben Strom erzeugten und miteinander abgeglichenen Magnetfeldern liegen können. Diese Anordnung bietet die Möglichkeit, das magnetische Verhalten der Gase mit Bezug auf das Vacuum zu untersuchen.

ein weites Libellenrohr und kann wegen der grossen Trägheit des Einspielens nur ausnahmsweise benutzt werden.

Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Resultate sind ohne weiteres verständlich. Für jedes Gas wurde die beim Magnetisiren des Feldes entstehende Verschiebung der Flüssigkeit gemessen und davon in Abzug gebracht die unmittelbar vorher beobachtete kleine Verschiebung bei beiderseitiger Luftfüllung. Die Zahlen der Tabelle sind bei mehrmals erneuerter Gasfüllung erlangte Mittelwerthe solcher Differenzbeobachtungen und beziehen sich auf das C.-G.-S.-System. Die Feldintensitäten wurden für die hauptsächlich angewandten Stromstärken nach der Quincke'schen Methode mit einer Eisenchloridlösung vom specifischen Gewichte 1,505 bestimmt, deren magnetische Constante k nach Quincke 329 beträgt. Kleine Variationen der Feldstärke wurden nach dem Gange einer in der Entfernung aufgestellten geaichten Bussole in Rechnung gezogen.

Namen des Gases	Feldstärke C.G.S.	Beobacht. Verschiebung in Scalenth.	Drucksäule in Millim.	Beobacht. magnet. Druck in g pro qcm	Magnetische Constante $k\ 10^{10}$
Sauerstoff (unrein) ⎰	6600	20,0	0,0288	0,00231	0,530
Vorversuch) ⎱	8030	28,9	0,0416	0,00333	0,517
Sauerstoff rein . .	7800	34,9	0,0503	0,00403	0,662
Stickoxyd . . .	6400	2,6	0,0037	0,00030	0,120
Stickstoff rein . .	9100	−11,9	−0,0171	−0,00137	−0,165
Stickoxydul . . .	9920	−13,4	−0,0193	−0,00155	−0,158
Wasserstoff . . .	9730	−14,5	−0,0209	−0,00167	−0,176
Kohlensäure . . .	10020	−15,0	−0,0216	−0,00173	−0,172
Kohlenoxyd . . .	10100	−11,7	−0,0169	−0,00135	−0,132
Schwefelwasserstoff	10100	−15,4	−0,0222	−0,00178	−0,175
Cyan	9920	−15,6	−0,0225	−0,00180	−0,183
Leuchtgas . . .	9980	−12,9	−0,0186	−0,00149	−0,150

Die beiden ersten Versuche wurden mit verunreinigtem Sauerstoff angestellt und hatten nur den Zweck, zu constatiren, dass, wie bei Flüssigkeiten, so auch bei Gasen die magnetischen Drucke den Quadraten der Feldstärken proportional sind. Dies ist in der That der Fall, da jene Quadrate etwa im Verhältniss 43 : 65 stehen, und die nach Formel (1) berechneten Werthe für k bis auf einen in die Fehlergrenzen fallenden Unterschied übereinstimmen.

Grössere Sorgfalt wurde auf den dritten und fünften Versuch mit reinem Sauerstoff und Stickstoff verwendet; ersterer war electrolytisch[1]), letzterer aus Luft durch Anwendung von Pyrogallussäure und Natron dargestellt. Diese Beobachtungen können als vorläufige Probe für eine Beziehung dienen, welche durch das Verhalten schwach magnetischer Substanzen in Lösung, sowie besonders durch die von Plücker[2]) und E. Becquerel[3]) mit Sauerstoff, Stickstoff und Luft angestellten Wägungsversuche sehr wahrscheinlich gemacht ist, nämlich: dass die magnetische Druckwirkung der Gase, bezogen auf den leeren Raum, unter sonst gleichen Umständen dem Gasdrucke proportional ist, und dass in Gemischen chemisch indifferenter Gase die magnetischen Drucke sich addiren.

Seien k_o, k_n und k_l die unbekannten magnetischen Drucke, welche Sauerstoff, Stickstoff und Luft in der Feldeinheit auf die Flächeneinheit gegenüber dem Vacuum entwickeln würden, wenn diese Gase die dem normalen Atmosphärendrucke entsprechende Dichte besitzen, so beobachtet man in Wirklichkeit durch die obigen Libellenversuche zwei Werthe A und B, welche durch die Gleichungen:

(2) $$k_o - k_l = A$$ und:

(3) $$k_n - k_l = B$$

definirt sind. Seien nun m und n die Partialdrucke (in Atmosphären ausgedrückt), welche Sauerstoff und Stickstoff in ihrer Mischung als Luft besitzen, so würde nach obiger Beziehung:

(4) $$k_l = m k_o + n k_n$$

sein, wobei:

(5) $$1 = m + n$$

ist. Wegen Gl. (5) ist es nicht möglich, aus (2), (3) und (4) die Werthe k_o und k_n zu rechnen; diese Grössen können überhaupt aus Gasgemischen bei unverändertem Gesammt-

1) Das Gas enthielt nur eine durch den Geruch kaum wahrnehmbare Spur von Ozon.

2) Plücker, Pogg. Ann. **83.** p. 87. 1851 u. **84.** p. 161. 1851.

3) E. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. **44.** p. 209. 1855. Vgl. auch G. Wiedemann, Electricität. **3.** p. 864 u. f.

drucke nicht bestimmt werden. Wohl aber geben die Gleichungen die Bedingung:

$$\frac{A}{B} = \frac{n}{m}.$$

Da A und B die beiden Werthe von k sind, welche nach der Tabelle für Sauerstoff und Stickstoff gefunden wurden, so folgt für das Verhältniss n/m aus der magnetischen Beobachtung der Werth 4,0; in Wirklichkeit ist er 3,8; der Versuch kann daher als Bestätigung der vorausgesetzten Beziehung gelten.

Als nahezu rein kann auch noch wegen seiner Darstellung aus reinem Ammoniumnitrat das untersuchte Stickoxydul gelten; seine Constante stimmt mit derjenigen des Stickstoffes sehr nahe überein.

Die Untersuchung des magnetischen Stickoxydgases war umständlich, da das Petroleum vor der Einwirkung der höheren Oxyde des Stickstoffes geschützt werden musste. Daher wurde die Libelle zuerst mit Kohlensäure gefüllt und diese durch Stickoxyd verdrängt. Das Gas erwies sich als mit 17 Volumenprocenten Stickoxydul verunreinigt und ergab aus den Beobachtungsdaten direct berechnet die magnetische Constante 0,073. Daraus wurde die in der Tabelle verzeichnete Grösse $k\,10^{10}$ des reinen Gases nach der Gleichung:

$$83\,(k\,10^{10}) - 17\,.\,0{,}158 = 100\,.\,0{,}073,$$

welche aus der oben besprochenen Relation folgt, berechnet.

Für die übrigen Gase können die Zahlen der letzten Columne nur als erste Annäherung gelten, da dieselben, wenn auch vorsichtig dargestellt, auf ihre Reinheit nicht geprüft wurden. Bei allen Beobachtungen wurde weder auf den Feuchtigkeitsgehalt des Gases, noch auf den Barometerstand Rücksicht genommen. Von den Unterschieden der Grösse k lässt sich wenigstens das eine bestimmt behaupten, nämlich dass sie in der Hauptsache nicht von Fehlern der Libellenablesung herkommen, und dass daher eine sorgfältige Wiederholung dieser oder ähnlicher Beobachtungen mit Berücksichtigung aller Correctionen nicht zwecklos erscheint.

Die älteren Beobachtungen von Faraday, Plücker und

Becquerel lassen es noch zweifelhaft, wie sich Stickstoff, Stickoxydul und die meisten anderen Gase unserer Tabelle gegen den leeren Raum verhalten. Jedoch weiss man, dass der Magnetismus oder Diamagnetismus der beiden genannten Gase im Vergleich zum Magnetismus des Sauerstoffes sehr kleine Werthe hat. Man kann daher mit einiger Annäherung den Werth der Grösse $k\,10^{10}$ für Sauerstoff und Stickoxyd mit Bezug auf den leeren Raum angeben, indem man zu den Ziffern der letzten Columne unserer Tabelle die Zahl $+0{,}16$ hinzufügt, welche zugleich angenähert die magnetische Constante der Luft darstellen würde. Der Werth für Sauerstoff wird dann 0,82. Vergleicht man ihn mit dem Mittelwerthe der von Quincke beobachteten und gleichfalls auf den leeren Raum umgerechneten Zahlen für den Diamagnetismus des Wassers, so ergibt sich das Verhältniss Wasser : Sauerstoff $= -10:2{,}0$. Nach Becquerel folgte für das Verhältniss dieser Magnetismen aus Wägungsbeobachtungen $-10:1{,}82$, aus Torsionsbeobachtungen $-10:1{,}91$.

Von der enormen Kleinheit der in Rede stehenden Drucke in schwächeren Magnetfeldern kann man sich eine ungefähre Vorstellung verschaffen, wenn man nach der obigen Erörterung die Fläche rechnet, auf welche unsere Atmosphäre bei der mittleren Totalintensität des Erdmagnetismus für Deutschland (0,46 C.-G.-S.) den magnetischen Druck 1 g ausübt. Diese Fläche beträgt ungefähr eine halbe Quadratmeile.

Schliesslich sei bemerkt, dass die oben beschriebene Versuchsanordnung von Töpler herrührt; derselbe hat auch die ersten Beobachtungen an Sauerstoff und Leuchtgas angestellt. Hennig setzte die Beobachtungen im Töpler'schen Laboratorium fort und ermittelte die in der Tabelle angegebenen Zahlen.

Nachtrag. Nachdem die obige Arbeit bereits für die Sitzungsberichte übergeben war, erfuhren wir durch gütige Mittheilung des Hrn. Quincke, dass derselbe seit 1884 eine magnetische Untersuchung der Gase selbst durchgeführt hat und demnächst die Ergebnisse zu veröffentlichen gedenkt, dass

auch vorläufige Mittheilungen in den „Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg“ vom 2. Mai 1884 und in einem Vortrage vor der British Association im verflossenen September stattgefunden haben. Letzterer Vortrag war uns unbekannt, und auch die erstere Notiz hatten wir leider nicht beachtet, was hauptsächlich daher kommt, dass in der Ueberschrift zu der eingangs citirten Abhandlung in Wiedemann's Annalen von 1885 gesagt ist: „Ein Theil der Resultate dieser Untersuchungen wurden der k. Academie und dem naturhistorisch-medicinischen Verein zu Heidelberg am 2. Mai 1884 mitgetheilt,“ und dass in der Abhandlung selbst jene Notiz über Gase, die in dem Heidelberger Berichte vorkommt, nicht enthalten ist. Bei nachträglichem Vergleiche dieser Notiz mit unseren vorläufigen Resultaten finden wir allerdings keine grosse Uebereinstimmung, was die ausgesprochene Ansicht über die Schwierigkeit der Beobachtungen bestätigt; unsere Ergebnisse, soweit sie in Betracht kommen, schliessen sich eher an die älteren Beobachtungen von Faraday und Becquerel an. In Erwartung der in Aussicht stehenden, genaueren Resultate des Hrn. Quincke sei nur bemerkt, dass für die Fortsetzung unserer Beobachtungen die Absicht bestand, diejenigen Gase, deren Constanten bezüglich des Vacuums voraussichtlich klein sind, wie Stickstoff, Stickoxydul, Wasserstoff u. s. w. paarweise nach unserer Methode, und zwar in verdichtetem Zustande zu vergleichen. Es lässt sich hierzu, wie leicht einzusehen, mit einer verhältnissmässig einfachen Zuthat dieselbe Versuchsanordnung benutzen, deren Vortheile dann möglichst genaue Resultate erwarten lassen. Die Beziehung auf den leeren Raum würde dann durch besondere Untersuchung an einem einzelnen Gase herzustellen sein.

VI. *Ueber Fraunhofer'sche Ringe und die Farbenerscheinungen behauchter Platten;*

von Wilhelm Donle.

(Aus dem physikalischen Institut der Universität München.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 2.)

Unter den überaus mannigfaltigen und farbenprächtigen, der Forschung immer noch neuen Stoff bietenden Phänomenen, die man mit der Bezeichnung der „Fraunhofer'schen Beugungserscheinungen" zusammenfasst, sind sowohl die sogenannten Fraunhofer'schen Ringe, als auch insbesondere die in der Ueberschrift genannten Farbenringe behauchter Platten in allen Einzelheiten ihrer Erscheinung noch nicht völlig aufgeklärt, und es soll deshalb in Folgendem an der Hand zahlreicher Experimente versucht werden, einige neue Momente zur Erklärung dieser Phänomene beizubringen.

Fraunhofer[1]) hat bekanntlich die nach ihm benannten Ringe nicht nur durch eine grosse Anzahl unregelmässig vertheilter Stanniolblättchen von gleichen Durchmessern, sondern auch durch Bestreuen einer Glasplatte mit Lycopodiumsamen, der sich durch die überaus gleichmässige Grösse der einzelnen Pollenkörner auszeichnet, hervorgebracht und als Beugungsphänomen erklärt. Aber erst Verdet[2]) hat unter Anwendung des von Babinet[3]) aufgestellten Princips, dass ein dunkles Schirmchen oder eine Gruppe solcher, abgesehen von der Schwingungsphase, dieselbe Beugungserscheinung gibt, wie gleichgestaltete Oeffnungen, gezeigt, dass bei Anwendung sehr vieler unregelmässig vertheilter Schirmchen die von einem einzigen hervorgebrachte Erscheinung nicht ihrem Wesen, sondern nur der Intensität nach geändert wird. Ein späterer Versuch Osann's[4]), die Lycopodiumringe durch Dispersion des Lichtes in der zum Experiment verwendeten

---

1) Schumacher, Astronom. Abhandlungen Heft 3. p. 58f.

2) Verdet, Ann. de chim. et de phys. (3) **34.** p. 129. 1852.

3) Babinet, Compt. rend. **4.** p. 638. 1837.

4) Osann, Verhandlungen der physik.-med. Gesellsch. in Würzburg. **9.** p. 161. 1859.

Glastafel zu erklären, darf schon wegen der Farbenfolge als vollkommen missglückt betrachtet werden. Neuerdings hat Hr. Exner[1]) in einer Abhandlung, die ich unten noch mehrmals zu erwähnen Gelegenheit haben werde, besonders auf die röthlich gelbe Aureole, von der die Lichtquelle unmittelbar umgeben erscheint, aufmerksam gemacht zum Unterschied von den Ringen behauchter Platten, bei denen der erste Ring durch einen völlig dunklen Raum von der direct gesehenen Lichtquelle getrennt ist. Die Ringe behauchter Platten erklärt Hr. Exner[2]) für Fraunhofer'sche Ringe, deren Aureole infolge nicht völlig unregelmässiger Vertheilung der Wassertüpfchen, wie auch schon Dove[3]) vermuthete, sich zum Theil in einen dunklen Raum verwandelt hat, und zwar soll eine den Dreiecksgittern analoge Anordnung den dunklen Raum, die nahezu gleiche Grösse der Wassertüpfchen die Ringe bedingen.

Es dürfte vielleicht zunächst von Interesse sein, auf einige Besonderheiten der Lycopodiumringe hinzuweisen, die ich nirgends erwähnt fand.

Die Lycopodiumringe bleiben wegen der fast genau gleichen Grösse der Pollenkörner und ihrer ganz unregelmässigen Vertheilung völlig unverändert um die centrale Lichtquelle herum stehen, wie man auch die bestäubte Platte senkrecht gegen die directe Strahlenrichtung verschieben mag. Es ist dies auch erklärlich, da überhaupt die ganze Ringerscheinung nur von der merklich gleichen Grösse der beugenden Körperchen, nicht aber von ihrer Lagerung abhängig ist. Ein im ersten Augenblick überraschendes, jedoch leicht zu deutendes Resultat ist es aber, dass das Ringsystem auch noch ohne die geringste Aenderung stehen bleibt, wenn die bestäubte Platte zum directen Lichtstrahl irgendwie geneigt wird. Dieses Ergebniss erklärt sich dadurch vollkommen, dass die einzelnen Pollenkörner mit nur ganz geringen Abweichungen Kugeln von gleichem Radius sind, und dass in-

1) Exner, Wien. Ber. **76.** (2). p. 522. 1877.

2) Exner, l. c. p. 530.

3) Dove, Pogg. Ann. **26.** p. 310. 1832.

folgedessen von einem parallelen Lichtbündel durch irgend ein solches Pollenkorn stets ein Strahlenbündel von durchweg gleichem Querschnitt aufgehalten wird, weshalb die fundamentale Beugungserscheinung für jedes beugende Körperchen die gleiche ist. Denkt man sich nun bei Drehung der Platte um irgend eine zur Strahlenrichtung senkrechte Axe die auf der Platte aufgestreuten Pollenkörner durch ihre Projectionen auf einem zur directen Strahlenrichtung senkrechten Schirm ersetzt, was, wie Knochenhauer[1]) beweist, für kleine von der Einfallsrichtung des Lichtes aus gerechnete Beugungswinkel gestattet ist, so ist klar, dass die kugelförmigen Körner, weil ihre Projectionen stets die gleichen bleiben, auch jetzt noch von jedem einfallenden elementaren Lichtbündel den gleichen Theil wie vorher hinwegnehmen, dass ferner die Lagerung dieser Projectionen ebenso willkürlich ist, als die ursprüngliche Anordnung der Samenkörner auf der Platte, und dass infolgedessen die Erscheinung beim Drehen der Platte genau die nämliche sein muss.

Es lässt sich erwarten, dass bei einer Ersetzung der beugenden Kügelchen durch ebene runde Scheibchen die Drehung der Platte auch eine Aenderung der Beugungserscheinung hervorbringt, und zwar müssen die bei senkrechter Incidenz der Lichtstrahlen kreisförmigen Ringe bei einer Drehung der Platte in elliptische übergehen, entsprechend der nun elliptischen Projectionen der beugenden Körperchen und ihrer genau gleichen Orientirung. Derjenige Ringdurchmesser, welcher der Drehungsaxe der Platte parallel ist, bleibt unverändert und wird die kleine Axe der neuen Ellipse, während der hierauf senkrechte Durchmesser des Farbenringes gemäss der durch die Drehung verursachten Verkleinerung des entsprechenden Scheibchendurchmessers in der Projection grösser werden muss. Obwohl dieses Verhalten bei flachen runden Scheibchen an und für sich evident ist, glaubte ich es doch auch experimentell bestätigen zu müssen. Am einfachsten erhält man solche runde und unregelmässig vertheilte Scheibchen, wenn man einen Tropfen Blut, etwas mit

1) Knochenhauer, Die Undulationstheorie des Lichts, Berlin 1839. p. 15.

Wasser verdünnt, auf einer Glasplatte ausbreitet, ein Verfahren, das auch Delezenne[1]) in einer Abhandlung „Sur les couronnes“ angewendet hat. Man erhält auf diese Weise bei senkrechter Incidenz der Lichtstrahlen ein sehr schönes Ringsystem mit Aureole unmittelbar um die Lichtquelle, das in allen Einzelheiten mit den Lycopodiumringen übereinstimmt, jedoch sehr viel grösser als dieses ist. Man muss deshalb, um diese Ringe genügend lichtstark zu erhalten und sie vollständig zu überschauen, das Auge der Lichtquelle sehr nahe bringen. Da nun die die Erscheinung verursachenden Blutkörperchen flach und tellerförmig sind, so gehen, wie vorausgesagt, beim Neigen der Platte gegen die Richtung des Lichtstrahles in der That die kreisförmigen Farbenringe in elliptische über, deren grosse Axe senkrecht zur Drehungsaxe der Platte liegt.

Ein weiteres sehr beachtenswerthes Untersuchungsresultat lässt einige Vermuthungen zu betreffs der Entstehung der die direct gesehene Lichtquelle umgebenden Aureole gebeugten Lichtes, ein Resultat, das auch Hr. Exner[1]) vorübergehend erwähnt. Derselbe beobachtete nämlich bei der mit den Lycopodiumringen identischen Beugungserscheinung eines mit sehr vielen gleichen Oeffnungen unregelmässig bedeckten Schirmes, dass bei Anwendung eines rothen Glases die Aureole nicht gleichmässig erhellt, sondern aus überaus zahlreichen, durch dunkle oder doch lichtschwächere Zwischenräume getrennten Pünktchen zusammengesetzt war. Die gleiche Beobachtung wie Hr. Exner habe ich ebenfalls bei monochromatischem Lichte gemacht; völlig neu dürfte aber sein, dass sich die Aureole auch noch in lauter vollkommen getrennte Lichtpünktchen auflöst, wenn man von der bestäubten Platte mittels eines runden Sehloches von circa $^1/_4$—$1^1/_2$ mm Durchmesser eine kleine, aber sonst beliebige Partie auswählt und durch diese hindurch die Lichtquelle betrachtet. Es treten dabei natürlich auch die Beugungserscheinungen des angewendeten Sehloches auf, die sich aber

1) Delezenne, Mémoires de la société des sciences de Lille. 1. p. 29ff. 1837—38.

1) Exner, l. c. p. 525.

als ein den Lichtpunkt sehr nahe umschliessendes, äusserst feines Ringsystem vollkommen getrennt von der übrigen Erscheinung erkennen lassen.

Diese Pünktchen sind verschieden gestaltet, meist rund, oft aber auch mehr oder weniger langgestreckt; sie sind gegen das directe Flammenbild zu gelblich bis weiss, von der Farbe der Lichtquelle, am entgegengesetzten Saume schwach orange und roth gefärbt. Die Rothfärbung ist am Saume der Aureole besonders lebhaft und übertrifft hier sogar die rothen Säume der Ringe an Intensität. Gleichzeitig mit diesen die Aureole bildenden Pünktchen und dem rothen Saume der Areole selbst ist wenigstens der erste Farbenring zwar lichtschwach, entsprechend der jetzt geringeren Anzahl der beugenden Körperchen, aber doch noch vollkommen deutlich erkennbar. Sowohl der Saum der Aureole, als der noch sichtbare erste Farbenring sind jedoch nicht mehr vollständig zusammenhängend, was wohl davon herrühren mag, dass durch Anwendung der kleinen Oeffnung eine neue Beugungserscheinung mit ihren Minimis über die ursprüngliche Ringerscheinung sich lagert, ähnlich wie es Hr. Exner[1]) beim experimentellen Nachweis des Princips von Babinet in den Figuren 6, 7, 8 und 12 darstellt.

Bei eingehender Betrachtung der die Aureole zusammensetzenden Lichtpünktchen fiel es mir auf, dass ein Paar gleichgestaltete stets symmetrisch zu beiden Seiten der direct gesehenen Lichtquelle lagen, was besonders dann mit Sicherheit festgestellt werden konnte, wenn die Pünktchen nicht rund, sondern länglich und dadurch besonders kenntlich gestaltet waren. Ausser dieser paarweisen Anordnung liess sich keine weitere Regelmässigkeit der Vertheilung constatiren. Besonders charakteristisch ist nun, dass wenn man das Sehloch auf der bestäubten Platte langsam hin und her schiebt, diese Pünktchen gewissermassen durcheinandergewirbelt werden, andere und andere zur Lichtquelle symmetrische Lagen, auch meist ganz andere Formen annehmen, während ja, wie schon oben bemerkt, die Ringe selbst und

1) Exner, l. c. p. 526.

der rothe Saum der Aureole vollkommen starr mit dem leuchtenden Punkte verbunden scheinen. Sehr bemerkenswerth ist ferner, dass wenn die bestäubte Platte gedreht wird, während man unter Anwendung eines feinen Sehloches die Auflösung der Aureole in leuchtende Pünktchen wahrnimmt, dann immer noch der rothe Saum der Aureole und der bei kleinem Sehloch meist nur sichtbare erste Ring ganz unverändert stehen bleibt, hingegen die Pünktchen ihren Abstand vom mittleren Lichtpunkte ändern, und zwar wird der Abstand in der zur Drehungsaxe senkrechten Richtung grösser.

Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich die Entstehung der Lycopodiumringe und der hellen Aureole folgendermassen auf ganz einfache Weise erklären: Die Ringe entstehen, wie schon Fraunhofer[1]) sie erklärt, durch zahlreiche und dadurch die Intensität der Erscheinung bedingende Uebereinanderlagerung des durch ein einzelnes beugendes Körperchen entstehenden elementaren Ringphänomens. Dabei ist als erster dieser Ringe der gefärbte Saum der an die Lichtquelle sich anschliessenden Aureole anzusehen. Es folgt dies nicht nur aus dem oben erwähnten Verhalten des Saumes der Aureole bei Veränderung der Stelle, durch welche hindurch man den Lichtpunkt betrachtet, sondern auch aus einer Reihe von Messungen der Ringdurchmesser, die ich mit dem Spectrometer ausführte. Trotz der beträchtlichen Lichtstärke der Ringe bei Beobachtung mit blossem Auge wird die Erscheinung im Spectrometer äusserst lichtschwach, und sind die Grenzen der Aureole und des ersten Ringes nur schätzungsweise einzustellen; der zweite Ring, der doch mit blossem Auge stets sehr deutlich sichtbar ist, ist bei Messung mit dem Spectrometer überhaupt nicht, oder nur bei sehr intensivem und mit Linsen auf die sehr kleine Collimatoröffnung concentrirtem Sonnenlicht zu erkennen. Innerhalb welch beträchtlicher Grenzen infolge dieser Umstände die gemessenen Beugungswinkel schwanken, trotzdem nach einer erstmaligen Einstellung unter Zwischenschaltung von Ruhepausen

1) Schumacher, astron. Abhandl. Heft 3. p. 56.

für das Auge diese Einstellung mehrmals controlirt und eventuell corrigirt wurde, möge folgende, aus den directen Ablesungen sich ergebende Tabelle zeigen:

Beugungswinkel für das äusserste Roth.

a) Der Aureole	b) des ersten Ringes
1° 18′ 50″	2° 22′ 20″
1 19 10	2 22 50
1 19 20	2 23 10
1 18 40	2 24 20
1 18 50	2 23 10
1 19 50	2 22 10
1 18 30	2 22 40
1 19 0	2 23 50
1 19 10	2 24 10
im Mittel 1° 19′ 2,2″	im Mittel 2° 23′ 11,1″

Den Beugungswinkel für den zweiten Ring habe ich leider in keinem Falle, auch nicht bei besonders günstigem Sonnenlicht mit einiger Sicherheit messen können. Da der Radius der kreisförmigen Oeffnung am Collimator unter dem Winkel 3′ 10″ erschien, so sind die zur Berechnung zu ziehenden Winkel 1° 15′ 52,2″ und 2° 20′ 1,1″. Berechnet man nach der Verdet'schen Formel[1]) für den $n$ten dunklen Ring den Durchmesser der beugenden Körperchen:

$$d = \frac{(0{,}22 + n)\,\lambda}{\sin\varphi},$$

indem man mit Exner[2]) eine mittlere Wellenlänge $\lambda = 0{,}000550$ zu Grunde legt und auf die Bemerkung Verdet's[3]) Rücksicht nimmt, dass die gemessene äusserste rothe Grenze der Ringe, wo die Lichtintensität sehr gering ist, der Lage nach zusammenfällt mit dem Minimum des mittleren weissen Lichtes von obiger Wellenlänge, so erhält man die Durchmesser:

0,03041 und 0,02999 mm.

Dagegen ergab die directe mikrometrische Messung unter dem Mikroskop aus zwanzig ersten Messungen:

0,03167 mm, aus zwanzig weiteren
0,03174 mm, also im Mittel
0,03170 mm.

1) Verdet, Wellentheorie des Lichts, deutsch von Exner, **1.** p. 207.
2) Exner. l. c. p. 526.
3) Verdet, Ann. de chim. et de phys. (3) **34.** p. 137. 1852.

Die Abweichungen von diesen letzteren, sehr gut übereinstimmenden Werthen betragen sonach ca. 4 und 5,4 Proc., welche in Anbetracht der kaum 1 Proc. übersteigenden Abweichungen der Winkelmessungen vom Mittel doch zu beträchtlich sind, um für die Bestimmung der Durchmesser der beugenden Körperchen die Verdet'sche Annahme für zulässig zu erachten. Ich habe daher neuerdings Messungen gemacht, und zwar mit rothem Licht, das nach der spectroskopischen Untersuchung zwischen den Wellenlängen 0,000 732 und 0,000 620 mm gelegen war, sonach eine mittlere Wellenlänge von $\lambda = 0{,}000\,676$ mm besass. Die Einstellung geschah diesmal, wie es auch die Theorie verlangt, auf die Minima, wovon das erste sehr gut, das zweite aber schwieriger zu erkennen war. Doch zeigen die gefundenen Winkelwerthe, dass es mir durch wiederholte Controle dieser schwierigen Einstellung gelungen ist, auch in letzterem Falle genügende Uebereinstimmung zu erzielen. Zur Berechnung habe ich ferner nicht die abgekürzte Verdet'sche Formel, sondern die von Prof. Lommel in den Tabellen seiner Abhandlung: „Ueber die Anwendung der Bessel'schen Functionen in der Theorie der Beugung"[1]), gegebenen genaueren Werthe der Gangunterschiede der Randstrahlen für die Minimumstellen benutzt, nämlich:

$$d = \frac{1{,}21967\,\lambda}{\sin\varphi_1} = \frac{2{,}23313\,\lambda}{\sin\varphi_2}.$$

Es ergab sich als

Beugungswinkel

für das erste Minimum	für das zweite Minimum
1° 30′ 10″	2° 45′ 10″
1 29 50	2 43 40
1 29 40	2 44 40
1 30 0	2 44 10
1 29 30	2 45 0
1 29 20	2 45 20
1 30 20	2 45 40
1 29 50	2 44 50
1 29 20	2 45 10
1 29 40	2 44 40
1 30 10	2 44 10
1 29 40	2 44 20
im Mittel 1° 29′ 47,5″	im Mittel 2° 44′ 44,16″
bezw. 1° 26′ 37,5″	bezw. 2° 41′ 34,16″

1) Lommel, Schlömilch's Zeitschr. f. Math. u. Phys. 15. p. 167. 1870.

Hieraus berechnet sich:

$$d = 0{,}03272 \text{ mm} \quad \text{und} \quad d = 0{,}03213 \text{ mm},$$

sonach Abweichungen von nur 3,2 und 1,3 Proc. Es dürfte daher nach letzteren Resultaten wohl gerechtfertigt erscheinen, die Verdet'sche Annahme dahin zu berichtigen, dass die äusserste rothe Grenze der Farbenringe nicht genau zusammenfällt mit den Minimumstellen für mittleres weisses Licht, sondern dass vielmehr, wenn auch die Messungen Fraunhofer's[1]) berücksichtigt werden, auf diese Stellen etwa die Minima für $\lambda = 0{,}000\,570$ zu liegen kommen.

Was nun den Ursprung der Aureole betrifft, so entsteht dieselbe durch gegenseitige Einwirkung solcher Strahlen, die an mindestens zweien, unter günstigen Umständen an mehreren zufällig in nahezu gleichen Abständen oder in Parallelreihen angeordneten Körperchen gebeugt worden sind. Denn erstens ist durchaus kein Grund vorhanden, warum bei der Hervorbringung des Phänomens nur an einem einzigen Körperchen gebeugte Strahlen thätig sein sollen, und warum nicht auch Strahlen, die, an verschiedenen Körperchen gebeugt, nach derselben Richtung gehen, miteinander interferiren. Ferner ist, wie es in der That stattfindet, die stetige Veränderung des Aussehens der durch ein kleines Sehloch in Punkte aufgelösten Aureole beim Verschieben der kleinen Oeffnung auf der bestäubten Platte eine nothwendige Folge der obigen Erklärung, da die Anordnung der Körperchen und folglich die gegenseitige Einwirkung der an ihnen gebeugten Strahlen von Stelle zu Stelle wechselt. Schliesslich muss irgend ein zur Lichtquelle symmetrisches Punktpaar dieser aufgelösten Aureole, da sein Abstand nach obiger Ansicht nicht vom Durchmesser, sondern von der gegenseitigen Entfernung der Körperchen abhängt, vom direct gesehenen Lichtpunkt nach dem Rande der Aureole hinrücken, jemehr die Platte gedreht, oder mit anderen Worten, der zur Bestimmung des Beugungswinkels zu berücksichtigende gegenseitige Abstand der einzelnen Lycopodiumkörperchen, bezw. ihrer Projectionen auf einem zur Strahlenrichtung senkrechten Schirm, verkleinert wird. Auch diese

1) l. c. p. 58.

Folgerung wird, wie bereits erwähnt, durch die Erfahrung bestätigt.

Dass solche die Aureole zusammensetzende Punktpaare stets innerhalb des ersten Ringes, d. h. innerhalb des als Ring zu betrachtenden rothen Saumes der Aureole fallen müssen, ist ohne weiteres klar, wenn man berücksichtigt, dass die Entfernung gleichliegender Ränder zweier oder mehrerer zufällig regelmässig angeordneter Lycopodiumkörner mindestens gleich, in den allermeisten Fällen grösser ist als der Durchmesser eines Körnchens, und dass folglich das Beugungsbild, welches aus der gegenseitigen Einwirkung der an gleichliegenden Rändern gebeugten Strahlen entsteht, innerhalb des von einem einzigen Körperchen herrührenden Beugungsphänomens liegen muss. Wenn ferner ein farbiges, z. B. ein rothes Glas, das fast nur rothe Strahlen durchlässt, die Aureole ebenfalls in einzelne Pünktchen auflöst, so erklärt sich dies, wie folgt: Die erwähnten Pünktchen sind in Wirklichkeit kleine erste Beugungsspectren, die noch deutlich roth gesäumt sind; die übrigen Farben geben wegen der Uebereinanderlagerung einer Reihe von solchen kleinen Spectren im selben Punktpaar, das ja von verschiedenen, aber analog angeordneten Partien der bestreuten Platte herrührt, möglicherweise auch infolge der Ueberdeckung durch zweite, nahezu auf dieselbe Stelle treffende kleine Spectra, in ihrer Zusammenwirkung einen gelblichweissen, vielleicht auch schwach orangefarbenen Ton. Nimmt man nun durch ein rothes Glas alle anderen Farben ausser der rothen hinweg, so bleibt offenbar nur der rothe Saum jedes dieser kleinen Spectren, während die übrigen Farben und somit der gelblichweisse Rest eines solchen Pünktchens verschwunden ist. Die Aureole erscheint nicht mehr continuirlich, sondern rothpunktirt auf dunklem Grunde. Als weiterer Beweis mag noch angeführt werden, dass die Punktirung um so bestimmter auftritt, je besser das Glas nur eine Farbe durchlässt; bei einem hellen rothen Glas, das nur ganz schwache Absorption im Grün zeigt, ist dieselbe kaum wahrzunehmen, dagegen tritt dieselbe stets bei Anwendung von Natriumlicht auf.

Die Farbenringe behauchter Platten unterscheiden sich, wie erwähnt, von den eben beschriebenen Fraunhofer'schen Ringen dadurch, dass die Lichtquelle von einem völlig dunklen Raum umgeben ist, der von einem zunächst schwach blaugrünen, dann intensiver gelben und rothen Ring eingeschlossen wird; nicht eben selten sieht man noch einen zweiten Ring mit derselben Farbenfolge. Meist hat die ganze Erscheinung ein mehr oder weniger strahliges Aussehen, ähnlich wie die Figur, welche Fraunhofer[1]) für das durch gleiche gekreuzte Gitter entstehende Beugungsbild gezeichnet hat. Ist die Behauchung sehr zart, so erhält man nur einen, am äussersten rothen Rande ziemlich scharf begrenzten Farbenring von mässiger Intensität; der übrige Raum erscheint dunkel oder doch nur ganz schwach erhellt. Sind die Farben jedoch durch einen günstigen Zufall lebhafter, so tritt nicht nur die strahlige Structur der ganzen Erscheinung stärker hervor, sondern es schliesst sich auch noch unmittelbar an den äusseren rothen Saum des Ringes ein schwach grünlichblauer Saum an, der allmählich mehr ins Gelbe geht und schliesslich mit einem ganz schwachen rothen Schimmer endigt, was offenbar als ein nicht vollständig ausgebildeter zweiter Ring anzusehen ist.

Die eine oder die andere dieser Erscheinungen tritt jedesmal auf, wenn man eine zuvor gut gereinigte und tüchtig abgeriebene Glasplatte ein- oder zweimal schwach behaucht. Wenn die Behauchung sich durch Verdunsten allmählich wieder verliert, so verschwindet zunächst der genannte äussere Schimmer; der eigentliche Farbenring erscheint wenn auch lichtschwächer, gut, und zwar roth begrenzt, wird dann vom Roth nach innen fortschreitend schwächer und schwächer, und mit einem mal ist die ganze Erscheinung vollständig ausgelöscht. Dabei rücken, was bemerkenswerth ist, die Farben nicht dem Centrum näher, sondern jede Farbe verschwindet an ihrer Stelle, eine Beobachtung, die bereits Dove[2]) gemacht hat. Behaucht man dieselbe Stelle mehrere mal

---

1) Fraunhofer, Denkschriften der k. bayr. Acad. 8. Tafel VI.
2) Dove, Pogg. Ann. **26.** p. 310. 1832.

hintereinander, so verengert sich der centrale dunkle Raum mehr und mehr, um schliesslich ganz zu verschwinden, wobei dann meist die Lichtquelle gefärbt erscheint. Mehrere der hier angeführten Beobachtungen finden sich bei Dove (l. c.) und bei H. Meyer[1]); auch Hr. Exner erwähnt die hier und da auftretende Färbung der Flamme, ohne die Erscheinungen näher zu discutiren; den von demselben noch gesehenen Ring mit innerem rothen Rande habe ich leider nur einmal beobachten und da nicht weiter verfolgen können, als ich durch eine bethaute Fensterscheibe nach dem Monde sah; derselbe ist wegen der Farbenfolge ohne Zweifel durch Brechung hervorgerufen.

Sehr merkwürdige, mannigfaltige und farbenprächtige Ringerscheinungen, die von den eben beschriebenen völlig verschieden sind, erhält man, wie vorhin schon angedeutet, durch sehr starke, öfter aufeinander folgende Behauchung. Der centrale dunkle Raum ist dann vollständig verschwunden, und anstatt eines die Spectralfarben aufweisenden Ringes sieht man ausser dem gefärbten centralen Raume meist zwei weitere Ringe mit abwechselnd complementären Farben.

Diese complementären Farbenringe sind oft prächtig rosenroth und grün oder braunroth und gelblichgrün, oft blau und gelb oder braunviolett und grünlichgelb, und zwar umgibt die eine oder die andere Farbe abwechselnd unmittelbar die Lichtquelle; dabei zeigen die Durchmesser der Aureole und die Breite der ohne jeden Zwischenraum sich anschliessenden Ringe grosse Verschiedenheit. Die Erscheinung ist auch jetzt strahlig und nach aussen stets mit einem röthlich bis gelblich weiss gefärbten verwaschenen Hof umgeben, der sich in beträchtlicher Breite und mit allmählich abnehmender Intensität nach aussen hin erstreckt. Bei sehr andauernder und starker Behauchung werden diese Erscheinungen unter beträchtlicher Zunahme des strahligen Aussehens undeutlicher und lichtschwächer, treten aber beim Verdunsten der Behauchung wieder stärker hervor und zeigen nacheinander verschiedene Complementärfarben.

---

1) H. Meyer, Pogg. Ann. **96.** p. 235, hier p. 253 u. 254. 1855.

Benutzt man bei Betrachtung der Erscheinung wie oben beim Studium der Lycopodiumringe kleine Sehlöcher, so ändert sich bei der ganzen Erscheinung nur die Lichtintensität, der eigentliche Charakter des gesehenen Ringsystems wird jedoch dadurch in keiner Weise umgestaltet.

Da die Absicht, die Ringe behauchter Platten auch messend zu verfolgen, durch ihre rasche Vergänglichkeit vollständig vereitelt wird, so war ich darauf bedacht, die Erscheinungen durch eine geeignete Präparation von Glasplatten zu fixiren, um sie so jederzeit mit allen ihren Einzelheiten beliebig lange zur Beobachtung bereit zu haben. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir in der That gelungen, sämmtliche oben beschriebene Erscheinungen zum Theil in gleicher Schönheit zu erzeugen; die mikroskopische Besichtigung dieser dauerhaft hergestellten Platten führte sodann überdies zu Resultaten, die den Ursprung der Ringe ganz unzweifelhaft erkennen liessen. Mit diesen Erfahrungen ausgestattet, geschah dann natürlich die mikroskopische Untersuchung der wirklichen Behauchung unter ganz anderen Gesichtspunkten, und es konnte auch an den behauchten Platten der Grundcharakter der Structur in Uebereinstimmung mit jenen mit Sicherheit constatirt werden.

Wenn man nämlich bedenkt, dass die Sublimation fester Körper ein der Condensation von Wasserdampf ganz analoger Vorgang ist, so lässt sich wohl schliessen, dass, wenn beim Niederschlagen von Wasserdampf eine gewisse Gleichförmigkeit der Anordnung sich herausbildet, auch wohl bei der Sublimation gewisse Regelmässigkeiten in der Gruppirung des Sublimates auftreten könnten. Letzteres findet nun in der That statt, und zwar bei verschiedenen sublimirbaren Körpern in verschiedenem Grade. Am günstigsten erwies sich die Sublimation von Salmiak, weniger geeignet für die Beobachtung war wegen der verhältnissmässig raschen Verflüchtigung Jod, am ungünstigsten Quecksilbersublimat und Zinnober. Die Sublimation von Salmiak ergibt auf einer kalten Glasplatte einen äusserst zarten, weisslichgrauen Niederschlag, der sich zwar leicht von der Platte wegwischen lässt, sich aber andererseits, da er nicht hygroskopisch ist, und wenn

man Vorsorge trägt, dass die bereiften Stellen nicht mit anderen Körpern in Berührung kommen, beliebig lange, ohne sich irgendwie zu verändern, auf der Platte erhält. Erwärmt man den Beschlag wieder gelinde, so wird der Ueberzug äusserst zart, oft kaum sichtbar und meist gerade dann für den vorliegenden Zweck besonders brauchbar.

Indem ich durch so hergestellte Platten eine punktförmige intensive Lichtquelle betrachtete, erhielt ich an sehr vielen Stellen mehr oder minder lichtstarke, oft äusserst schöne und regelmässige Höfe von der verschiedensten Grösse, die sich in allen Einzelheiten der Erscheinung vollständig identisch erwiesen mit dem Ringphänomen behauchter Platten. Es trat vor allem stets der charakteristische, die Lichtquelle unmittelbar umgebende dunkle Raum auf. Oft liessen sich zwei, sogar drei Höfe deutlich erkennen, wobei dann stets der innerste am intensivsten und schönsten, von den beiden anderen bald der äussere, bald der innere lichtstärker war. Letzterer und der Umstand, dass die Abstände der aufeinanderfolgenden Ringe durchaus nicht gleichmässig erschienen, brachten mich auf die Vermuthung, dass diese Ringe völlig voneinander unabhängig und nur durch Ueber- oder Nebeneinanderlagerung mehrerer beugenden Systeme von analoger Anordnung entstanden sein müssten. In der That hatte ich bei den Platten, welche mehrfache Ringe zeigten, wiederholt Salmiakdämpfe auf derselbsn Stelle sich niederschlagen lassen.

Eine Stelle auf einer Platte, die einen grossen und regelmässigen, auch ziemlich lichtstarken Ring ergab, zeigte unter dem Mikroskop eine sehr grosse Anzahl wie Federbärte aussehende Krystallanhäufungen in ganz unregelmässiger Vertheilung. Alle diese Federchen bildeten Gitter mit drei bis sechs vollständig gleich grossen Zwischenräumen, sodass der durch diese Stelle gesehene Ring wohl nur dadurch entstanden sein konnte, dass jedes solches Elementargitter zu beiden Seiten des Lichtpunktes Beugungsspectra von der Höhe der Lichtquelle hervorrief. Da nun auf sehr kleinem Raum äusserst viele solche Elementargitter und in



beliebiger Richtung vertheilt sind, da überdies zufällig mehrere nach der gleichen Richtung orientirt sein können, so müssen Beugungsfransen nach allen Richtungen hin entstehen. Die ersten und lichtstärksten Beugungsspectra werden, weil durch Gitter von gleicher Breite hervorgerufen, alle in nahezu gleichem Abstand von der Lichtquelle auftreten, da die räumliche Vertheilung der Elementargitter beim ersten Beugungsbild nicht so stark merklich wird, und müssen sich somit zu einem Ring aneinanderreihen. Bei den zweiten Spectren, die bei einer so geringen Anzahl von Gitteröffnungen, wie im vorliegenden Falle, ohnehin schon sehr lichtschwach sind, wird sich die Vertheilung der Elementargitter auf einer grösseren Fläche insofern geltend machen, als zwei durch Zufall völlig gleich orientirte Elementargitter für ein und dieselbe Farbe schon merklich auseinanderliegende zweite Maxima ergeben. Es fallen also die zweiten Spectra und in höherem Grade die allenfalls noch vorhandenen dritten nicht genau an dieselbe Stelle, sondern mehr oder minder übereinander und ergeben somit einen hellen Lichtschein von gelblicher oder röthlich gelber Farbe, der breit und verwaschen mit nach aussen hin abnehmender Intensität den ersten starken und gut begrenzten Ring umgibt. Dass dieser Lichtschein wirklich von den zweiten Beugungsspectren seinen Ursprung nimmt, ersieht man dann am besten, wenn man sich mit der vor das Auge gehaltenen Platte der Lichtquelle beträchtlich nähert, wodurch die Ringe kleiner und intensiver werden, und der ursprünglich unbestimmte Lichtschein sich zu einem ausgesprochenen, wenn auch weniger scharf begrenzten zweiten Ring gestaltet.

Genau dasselbe lässt sich für die Ringe behauchter Platten feststellen, und es war somit kein Zweifel mehr, dass auch diese durch unzählige, nach allen Richtungen orientirte Gitter mit gleichen Oeffnungen entstehen und nicht, wie Hr. Exner meint, wie die Fraunhofer'schen Ringe unter gleichzeitiger Anordnung der beugenden Körperchen in regulären Dreiecken. Uebereinstimmend mit dieser Anschauung ist es auch, dass kleine und lichtstarke Höfe, auch bei behauchten Platten, wegen der zu ihrer Erzeugung nothwen-

digen Gitter mit beträchtlich grossen Spaltbreiten, vielleicht auch wegen geringer Schwankungen in den Gitterconstanten, oft nicht vollkommen kreisförmig, sondern zackig, mit einem Zahnrad vergleichbar, erscheinen, weil bei solchen der Umstand, dass die einzelnen, sonst beliebig gerichteten Gitter nicht alle an nahezu derselben Stelle, sondern oft beträchtlich auseinander liegen, sich mehr im Beugungsbild geltend macht, als bei sehr nahe aneinander liegenden Gittern mit kleinen Zwischenräumen.

Wenn ich auch die erwähnte federartige Structur der einzelnen Krystallgruppen durch Zufall nur auf einer Platte erhalten habe, und ich den dadurch entstehenden Farbenring, der zwar für das blosse Auge genügend lichtstark, im Spectrometer aber trotz Concentration des Lichtes auf die Collimatoröffnung kaum erkennbar war, nicht habe messen können, wobei mir dann die direct mit dem Mikrometer gemessene Gitterconstante den Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht geliefert hätte, so habe ich doch, einmal auf Gitter aufmerksam gemacht, auch auf anderen Platten nach den verschiedensten Richtungen hin eine gitterartige Anordnung constatiren können.

Die einzelnen Salmiakkrystalle selbst sind von der verschiedensten Gestalt, oft rund, oft eckig oder nadelförmig, meist sind kleinere Krystalle in fast rechteckigen, oft auch in vollständig oder nahezu kreisförmigen Haufen angeordnet, welch letztere dann an äusserst zahlreichen Stellen zu dreien oder fünfen, oft in grösserer Anzahl bis zu zehn, linear und gitterförmig gereiht sind, und zwar so regelmässig, dass bei allen diesen Gittern gleichliegende Ränder stets merklich gleiche Abstände haben. Manche Platten zeigen ausser den eben genannten linearen und nach allen Richtungen liegenden Gittern an vielen Stellen mehrere Parallelreihen von gleichen, fast quadratischen Krystallgruppen von solcher Regelmässigkeit, dass man glaubt, ein regelrechtes quadratisches Gitter vor sich zu haben. Bei Platten, die um den Lichtpunkt mehrere verschieden intensive Farbenringe zeigen, lassen sich auch stets mit Entschiedenheit mehrere, oft äusserst feine gitterartige Anordnungen mit verschiedener Spalt-

breite an derselben Stelle erkennen. Eine derselben mit einem kleinen und einem zweiten sehr grossen Farbenring zeigte z. B. nahe gleiche Krystallgruppen in fast gitterförmiger Anordnung in einen äusserst fein und regelmässig punktirten Grund eingelagert, und zwar so, dass jede solche Krystallgruppe von einem überall gleich breiten, von jeder Punktirung völlig freien Ring umgeben war. Den ersten sehr intensiven Ring glaubte ich zunächst durch die fast gitterförmige Anordnung der Krystallgruppen verursacht, es hat sich aber herausgestellt, dass die genannten völlig leeren Räume, welche als je zwei Spalten von gleicher Breite und gleichem Abstand homologer Ränder betrachtet werden können, die Ursache des ersten kräftigen Farbenringes, die feine, gitterartige Grundirung die des zweiten noch sichtbaren Ringes gewesen ist.

In Zusammenfassung des Vorhergehenden hat sonach die mikroskopische Betrachtung als Ursache der Ringe ein Vorhandensein von unzähligen, nach allen Richtungen orientirten Gittern von gleicher Constante ergeben. Bei einer Behauchung erscheinen diese linearen Gitter meist noch viel regelmässiger und mit mehr Oeffnungen, woraus sich der meist viel grössere Glanz der Erscheinung erklärt.

Zur Unterstützung und zum Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung habe ich die Durchmesser von mehreren besonders lichtstarken, mit Salmiakbeschlag erzeugten Ringe gemessen. Dann wurde aus dem bei einem Gitter von der Oeffnungsbreite a und der Entfernung zweier Oeffnungen d für den Beugungswinkel δ geltenden Intensitätsausdruck:

$$J = a^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi \frac{a \sin \delta}{\lambda}}{\pi^2 \frac{a^2 \sin^2 \delta}{\lambda}} \cdot \frac{\sin^2 n\pi \frac{(a+d) \sin \delta}{\lambda}}{\sin^2 \pi \frac{(a+d) \sin \delta}{\lambda}}.$$

resp. aus der Bedingung für die im zweiten Factor enthaltenen $m$ten Hauptmaxima zweiter Classe:

$$\sin \delta = \frac{m\lambda}{a+d}, \quad \text{resp. für diesen Fall} \quad \sin \delta = \frac{\lambda_B}{a+d}$$

die Entfernung $(a + d)$ gleichliegender Spaltränder des Gitters berechnet und schliesslich diese Gitterconstante mit der

direct mit Mikroskop und Mikrometer gemessenen verglichen. Dabei mussten selbstverständlich wegen der obenerwähnten häufigen gleichzeitigen Existenz zweier oder mehrerer beugender Systeme an derselben Stelle meist die Constanten beider Systeme gemessen werden. Als Wellenlänge wurde $\lambda = 0{,}000\,687\,5$ der Linie B als die Grenze des ohne besondere Hülfsmittel sichtbaren Roth angenommen. Die Unsicherheit der Einstellung auf die rothen Ränder der Farbenringe und die Fehler der mikrometrischen Längenbestimmung wurden durch eine sehr grosse Anzahl von Messungen thunlichst zu eliminiren gesucht. Um von der Grösse der einzelnen Abweichungen eine Vorstellung zu gewinnen, sei es gestattet, eine solche Messung ausführlich mitzutheilen.

Für den Ringdurchmesser wurden die Winkel gemessen:

4°	16′	40″	4°	16′	20″
4	15	40	4	16	40
4	16	20	4	16	0
4	15	40	4	16	40

im Mittel 4° 16′ 15″, woraus sich der Beugungswinkel für den äussersten rothen Saum unter Berücksichtigung der Correctur wegen der Collimatoröffnung zu 2° 4′ 57,5″ und die Gitterconstante:

$$(a + d) = \frac{0{,}000\,687\,5}{\sin 2^0\, 4'\, 57{,}5''} = 0{,}01892 \text{ mm}$$

ergibt. Letztere wurde mittelst des Mikrometers zwanzigmal gemessen; für das Verständniss der nun folgenden Tabelle möge erwähnt werden, dass die Zähler der darin vorkommenden Brüche die an der Trommel des Mikrometers abgelesenen Theile, wobei die Zehntel geschätzt wurden, die Nenner die Anzahl der Gitteröffnungen angeben:

26,0/5 = 5,20	21,6/4 = 5,40	15,7/3 = 5,23
21,5/4 = 5,38	20,7/4 = 5,17	10,2/2 = 5,10
10,7/2 = 5,35	15,1/3 = 5,03	15,4/3 = 5,13
25,8/5 = 5,16	15,8/3 = 5,27	21,0/4 = 5,25
15,7/3 = 5,23	20,0/4 = 5,00	10,5/2 = 5,25
16,2/3 = 5,40	15,2/3 = 5,07	16,2/3 = 5,40
15,9/3 = 5,30	25,5/5 = 5,10	

Hieraus ergibt sich die Gitterbreite im Mittel:

$$(a + d) = 5{,}221 \text{ Trommeltheile} = 5{,}221 \cdot \frac{14.3}{4000} \text{ mm} = 0{,}01866 \text{ mm},$$

sonach eine Abweichung von etwas über 1 Proc. Ferner wurde für andere Farbenringe in ebenfalls sehr guter Uebereinstimmung erhalten:

Beugungswinkel				Gitterconstante in mm	
				berechnet	gemessen
0°	48′	16″	(8)	0,04897	0,04859 (25)
2	58	14	(8)	0,01327	0,01358 (25)
1	32	51	(10)	0,02546	0,02588 (25)
0	55	36,25	(8)	0,04248	0,04167 (30)

Die in der ersten und dritten Rubrik beigefügten eingeklammerten Zahlen geben die Anzahl der gemachten Einzelmessungen an.

Es erübrigt noch die Erklärung der Erscheinungen bei mehrfacher starker Behauchung. Betrachtet man eine solche Platte, welche unmittelbar an den Lichtpunkt sich anschliessende complementär gefärbte Ringe zeigt, unter dem Mikroskop, so erkennt man, dass die früher kleinen, fast kreisrunden Tröpfchen zu grossen, meist unregelmässig gestalteten Wasserflächen zusammengeflossen sind, die jedoch an manchen Partien durch schmale, von Flüssigkeit völlig freie Stellen in nach vielen Richtungen gitterartiger Anordnung (bis zu vier oder fünf gleichbreite Streifen in gleichen Abständen) getrennt sind. Es ist also die Erscheinung ohne Zweifel das Resultat des Zusammenwirkens zweier Strahlengattungen, deren eine durch die freie Stelle, deren andere durch die Flüssigkeitslamelle hindurchgegangen ist, mit anderen Worten, man hat es mit einer Beugung durch ein sogenanntes lamellares Gitter[1]) zu thun, und es sind infolgedessen die für diese Erscheinungen aufgestellten Formeln ohne weiteres anwendbar, eine Messung und Controle derselben durch die Theorie jedoch, wie leicht erklärlich, völlig unausführbar.

Auch diese Erscheinungen der complementärfarbigen Ringe nachzubilden und zu fixiren, ist mir gelungen, indem ich eine Auflösung von Sandarakharz in einem empirisch gefundenen Gemische von Aether und Weingeist in sehr

1) Verdet, Wellentheorie. **1.** p. 184 oder Quincke, Pogg. Ann. **132.** p. 364 1867.

dünner Schicht über eine Glasplatte goss und eintrocknen liess. Die mikroskopische Betrachtung solcher Platten lässt einen gleichmässigen, im durchfallenden diffusen Tageslicht Farben dünner Blättchen zeigenden Grund erkennen, auf welchen kleine, in manchen Fällen runde, in anderen langgestreckte Körperchen in sehr grosser Anzahl und Regelmässigkeit aufgelagert sind. Mit monochromatischem Licht, z. B. mit Natriumlicht erhält man daher fast stets einen oder zwei, je nach der Dicke genannter Schicht mehr oder minder intensive Ringe mit dunklem, centralem Raume, seltener aber auch eine Aureole und einen Ring, sodass man im letzteren Falle keine Beugungserscheinung durch Gitter, sondern durch unregelmässig gelagerte, nahezu gleich grosse Körperchen vor sich hat.

Unter besonders günstigen Umständen, meist bei mehrmaligem Begiessen der Platte mit Lösung, erhält man eine, den Spectralfarben zeigenden Ringen behauchter Platten mit dunklem, centralem Raume analoge, aber meist sehr zackige Ringerscheinung; es fehlen dann aber an solchen Stellen die Farben dünner Blättchen im diffusen Tageslicht vollständig.

Dass die durch starke Behauchung oder auf die letzterwähnte Art hervorgebrachten complementären Ringe nicht blosse Farben dünner Blättchen sind, die ja bei gleichförmiger Dicke der Schicht um einen allerdings sehr nahen Lichtpunkt herum ebenfalls complementäre Ringe zeigen müssten, dafür spricht in erster Linie die Kleinheit der Ringe; denn bei einem dünnen Blättchen von bestimmter Farbe könnte bei Betrachtung eines Lichtpunktes nur an einer solchen Stelle ein complementärer Ring vorhanden sein, wo die auftreffenden Strahlen zur Erreichung des erforderlichen Gangunterschiedes unter demselben Winkel aus dem Blättchen austreten würden, um welchen man das Blättchen im diffusen Tageslicht drehen muss, um die Complementärfarbe zu sehen. Nun ist dieser Winkel, wie man sich durch Neigen der Platte gegen den Lichtstrahl ohne weiteres überzeugen kann, in der That sehr bedeutend, sodass von vornherein das Auge wohl kaum solche stark divergirende Strahlen auf der Netzhaut zur Vereinigung bringen könnte, während die Winkel, unter

denen die beobachteten complementären Ringe in der That erscheinen, von der Grössenordnung der oben direct gemessenen Winkel sind. Infolge dieses Umstandes dürfte also wohl die soeben ausgesprochene Entstehungsursache dieser Ringe ausgeschlossen sein.

Nimmt man aber, wie oben schon bemerkt, noch eine Gitterwirkung hinzu, so erklären sich die complementären Ringe bei behauchten Platten auf einfachste Weise als lamellare Gittererscheinungen. Die Farbenringe der künstlich mit Sandaraklösung hergestellten Platten sind jedoch, obwohl in der Erscheinung die gleichen wie jene, bezüglich ihrer Entstehung wohl etwas anders zu erklären, da bei ihnen auf der dünnen Lamelle fast völlig undurchsichtige Körperchen aufgelagert sind, während das Charakteristikum für das lamellare Gitter das ist, dass belegte, aber das Licht fast ungeschwächt durchlassende, also nur einen bestimmten Gangunterschied bedingende Stellen mit solchen abwechseln, welche dem Licht einen völlig ungehinderten Durchtritt gestatten. Jedoch erklärt sich auch für jenen Fall das Phänomen sehr einfach. Denn ein auf ein dünnes Blättchen von bestimmter Dicke senkrecht auffallender Strahl weissen Lichtes erscheint nach seinem Austritt nicht mehr weiss, sondern irgendwie gefärbt, da in dem Lichtstrahl gewisse Farben durch Interferenz vollständig oder theilweise ausgelöscht sind. Erhalten nun die einzelnen Farben eines solchen Strahles, der ja noch sämmtliche Lichtgattungen enthält, weil Interferenz, nicht Absorption stattgefunden hat, durch irgendwelche beugende Körperchen neuerdings Gangunterschiede, so kann und muss der Fall eintreten, dass die eben ausgelöschten Strahlen vermöge der erlangten Wegdifferenz wieder wirksam werden, während die anderen, vorher die Mischfarbe des Lichtes bedingenden, ausgelöscht werden. Bei einem gewissen Beugungswinkel muss sonach eine zu derjenigen complementäre Farbe auftreten, welche die Lichtquelle unmittelbar umgibt.

Heisst man, um die Ideen zu fixiren, diejenige Lichtsorte von der Wellenlänge λ für eine gewisse Newton'sche Farbe dann die charakteristische, wenn für sie das Maximum der

Intensität im durchgehenden Lichte eintritt, also die Dicke der Schicht ein gerades Vielfaches von $\frac{1}{4}\lambda$ ist, so erkennt man, dass bei einer Entfernung $(a + b)$ gleichliegender Spaltränder des Gitters dann im gebeugten Lichte dieselbe oder nahezu dieselbe Newton'sche Farbe, wie bei dem ohne nachherige Ablenkung durchgegangenen Licht, auftritt, wenn $(a + b) . \sin \delta = m . \lambda$ ist, wobei δ den Beugungswinkel, m eine ganze Zahl bedeutet. Dass für die charakteristische oder überhaupt für irgend eine Farbe wirklich die für ein gewöhnliches Gitter geltenden Formeln anzuwenden sind, und dass die durch den Durchgang des Lichtes durch die Lamelle bedingte Intensität gewissermassen als constanter Factor im Resultat erscheint, möge folgende Betrachtung in Kürze darthun.

Man denke sich eine in einen Spalt von der Breite a eingesetzte dünne Lamelle (cf. Fig. 2) vom Brechungsexponenten n und der Dicke Δ, sodass der auf Luft reducirte Weg des durch das Blättchen gehenden Lichtes $n . \Delta$ beträgt. Trifft dann auf einen Streifen der oberen Fläche CD der Lamelle von der Breite 1 die Lichtmenge 1 einer bestimmten Farbe mit der Geschwindigkeit:

$$M . \sin 2 \pi \frac{t}{T}$$

senkrecht auf, so soll in einer zum Spalte senkrechten Ebene die nach der Richtung δ gebeugte Lichtintensität gesucht werden unter gleichzeitiger Berücksichtigung, dass der an der Unterseite AB der Lamelle austretende gebeugte Lichtstrahl aus Strahlen zusammengesetzt ist, die in der Lamelle eine null-, zwei-, vier-, ... $2m$-fache Reflexion erfahren haben. Bezeichnet man noch mit r den an der Fläche CD in Luft reflectirten, mit g den gebrochenen, mit ϱ den im Blättchen reflectirten und mit γ den schliesslich an der Unterfläche AB austretenden Antheil einer ankommenden Lichtmenge 1, so genügen diese Coëfficienten unter der vereinfachenden Annahme, dass kein Licht verloren geht, und die Amplitude durch diese Brechungen und Reflexionen keine Veränderung erleidet, wie leicht zu zeigen ist, den Relationen:

$$r = - \varrho; \quad r^2 + g\gamma = \varrho^2 + g\gamma = 1,$$

woraus folgt: $g\gamma = 1 - \varrho^2$, $\varrho^2 + 1 = 2 - g\gamma$.

Betrachtet man nun einen Streifen von der Breite dx an der Unterfläche der Lamelle im Abstande x von der Kante A, so hat der aus diesem Streifen austretende und nach der Richtung δ gebeugte Lichtstrahl, welcher, ohne irgend eine Reflexion erfahren zu haben, durch das Blättchen gegangen ist, wegen seines um $x . \sin\delta$ im Vergleich zum entsprechenden Randstrahl mehr zurückgelegten Weges die Geschwindigkeit:

$$g \cdot \gamma . M . \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x \sin\delta}{\lambda} - \frac{n\Delta}{\lambda}\right) dx .$$

Die anderen Theilstrahlen haben nach der Reihe die Geschwindigkeiten:

$$\varrho^2 g\gamma . M \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x \sin\delta}{\lambda} - 3\frac{n\Delta}{\lambda}\right) dx,$$

$$\varrho^4 g\gamma . M \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x \sin\delta}{\lambda} - 5\frac{n\Delta}{\lambda}\right) dx,$$

$$\varrho^6 g\gamma . M \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x \sin\delta}{\lambda} - 7\frac{n\Delta}{\lambda}\right) dx \quad \text{u. s. w.}$$

Die aus allen diesen Antheilen resultirende Geschwindigkeit des gesammten, an der Unterfläche des Streifens dx nach der Richtung δ austretenden Lichtes ist dann, wenn man zur Abkürzung:

$$2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x \sin\delta}{\lambda} - \frac{n\Delta}{\lambda}\right) = \theta; \quad 2\pi \frac{2n\Delta}{\lambda} = \varepsilon \qquad \text{setzt:}$$

$$\begin{aligned} V &= g\gamma M \left[\sin\theta + \varrho^2 \sin(\theta - \varepsilon) + \varrho^4 \sin(\theta - 2\varepsilon) + \cdots\right] dx \\ &= g\gamma M \left[\sin\theta + \varrho^2 \{\sin(\theta - \varepsilon) + \varrho^2 \sin(\theta - 2\varepsilon) \right. \\ &\qquad \left. + \varrho^4 \sin(\theta - 3\varepsilon) + \cdots\}\right] dx. \end{aligned}$$

Summirt man die in {} Klammer stehende Reihe in bekannter Weise, so erhält man:

$$\begin{aligned} V &= g\gamma M \left[\sin\theta + \varrho^2 \frac{\sin(\theta - \varepsilon) - \varrho^2 \sin\theta}{1 - 2\varrho^2 \cos\varepsilon + \varrho^4}\right] dx \\ &= g\gamma . M \cdot \frac{\sin\theta - \varrho^2 \sin(\theta + \varepsilon)}{1 - 2\varrho^2 \cos\varepsilon + \varrho^4} dx . \end{aligned}$$

Setzt man die Werthe für θ und ε wieder ein und formt gleichzeitig unter Berücksichtigung obiger Relationen den Nenner um, so kommt:

$$V = g\gamma M \cdot \frac{\sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x\sin\delta}{\lambda} - \frac{n\varDelta}{\lambda}\right) - \varrho^2 \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x\sin\delta}{\lambda} + \frac{n\varDelta}{\lambda}\right)}{g^2\gamma^2 + 4(1-g\gamma)\sin^2 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda}}\,dx$$

$$= g\gamma M \cdot \frac{\sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x\sin\delta + n\varDelta}{\lambda}\right) - \varrho^2 \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x\sin\delta - n\varDelta}{\lambda}\right)}{g^2\gamma^2 + 4(1-g\gamma)\sin^2 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda}}\,dx.$$

Bezeichnet man vorläufig den Nenner obigen Bruches abkürzend mit N, so erhält man durch Auswerthen der im Zähler stehenden sinus und entsprechendes Zusammenfassen:

$$V = g\gamma \cdot \frac{M}{N}\left\{\sin 2\pi\frac{t}{T}\cdot\left[\cos 2\pi\frac{x\sin\delta + n\varDelta}{\lambda} - \varrho^2\cos 2\pi\frac{x\sin\delta - n\varDelta}{\lambda}\right]\right.$$
$$\left. - \cos 2\pi\frac{t}{T}\cdot\left[\sin 2\pi\frac{x\sin\delta + n\varDelta}{\lambda} - \varrho^2\sin 2\pi\frac{x\sin\delta - n\varDelta}{\lambda}\right]\right\}dx.$$

Hieraus erhält man die Intensität des gesammten nach der Richtung δ gebeugten Lichtes:

$$J = g^2\gamma^2\frac{M^2}{N^2}\left\{\left[\int_0^a\left(\cos 2\pi\frac{x\sin\delta + n\varDelta}{\lambda} - \varrho^2\cos 2\pi\frac{x\sin\delta - n\varDelta}{\lambda}\right)dx\right]^2\right.$$
$$\left. + \left[\int_0^a\left(\sin 2\pi\frac{x\sin\delta + n\varDelta}{\lambda} - \varrho^2\sin 2\pi\frac{x\sin\delta - n\varDelta}{\lambda}\right)dx\right]^2\right\}$$
$$= g^2\gamma^2\frac{M^2}{N^2}\cdot\frac{\lambda^2}{4\pi^2\sin^2\delta}\left\{\left[\sin 2\pi\frac{a\sin\delta + n\varDelta}{\lambda} - \sin 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda}\right.\right.$$
$$\left. - \varrho^2\left(\sin 2\pi\frac{a\sin\delta - n\varDelta}{\lambda} + \sin 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda}\right)\right]^2$$
$$+ \left[\cos 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda} - \cos 2\pi\frac{a\sin\delta + n\varDelta}{\lambda}\right.$$
$$\left.\left. - \varrho^2\left(\cos 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda} - \cos 2\pi\frac{a\sin\delta - n\varDelta}{\lambda}\right)\right]^2\right\}.$$

Nach einigen leicht ausführbaren Transformationen erhält man:

$$J = g^2\gamma^2\frac{M^2}{N^2}\cdot\frac{\lambda^2}{4\pi^2\sin^2\delta}\left\{\left[(1-\varrho^2)\sin 2\pi\frac{a\sin\delta}{\lambda}\cos 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda}\right.\right.$$
$$\left. - (1+\varrho^2)\sin 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda}\left(1 - \cos 2\pi\frac{a\sin\delta}{\lambda}\right)\right]^2$$
$$+ \left[(1-\varrho^2)\cos 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda}\left(1 - \cos 2\pi\frac{a\sin\delta}{\lambda}\right)\right.$$
$$\left.\left. + (1+\varrho^2)\sin 2\pi\frac{a\sin\delta}{\lambda}\cdot\sin 2\pi\frac{n\varDelta}{\lambda}\right]^2\right\}$$

$$= g^2\gamma^2 \frac{M^2}{N^2} \cdot \frac{\lambda^2}{4\pi^2 \sin^2\delta} \left\{ \left[g\gamma \sin 2\pi \frac{a \sin\delta}{\lambda} \cos 2\pi \frac{n\Delta}{\lambda} \right.\right.$$

$$\left. - 2(2 - g\gamma) \sin^2\pi \frac{a \sin\delta}{\lambda} \sin 2\pi \frac{n\Delta}{\lambda} \right]^2$$

$$\left. + \left[2g\gamma \sin^2\pi \frac{a\sin\delta}{\lambda} \cos 2\pi \frac{n\Delta}{\lambda} + (2-g\gamma) \sin 2\pi \frac{a\sin\delta}{\lambda} \sin 2\pi \frac{n\Delta}{\lambda} \right]^2 \right\}$$

$$= g^2\gamma^2 \frac{M^2}{N^2} \cdot \frac{\lambda^2}{4\pi^2 \sin^2\delta} \left\{ 4g^2\gamma^2 \sin^2\pi \frac{a \sin\delta}{\lambda} \cos^2\pi \frac{a \sin\delta}{\lambda} \right.$$

$$+ 4g^2\gamma^2 \sin^4\pi \frac{a \sin\delta}{\lambda} + 16 \sin^2\pi \frac{a \sin\delta}{\lambda} \sin^2 2\pi \frac{n\Delta}{\lambda}$$

$$\left. - 16 g\gamma \sin^2\pi \frac{a \sin\delta}{\lambda} \sin^2 2\pi \frac{n\Delta}{\lambda} \right\}$$

$$= g^2\gamma^2 \frac{M^2}{N^2} \cdot \frac{\lambda^2}{4\pi^2 \sin^2\delta} \left\{ 4 \sin^2\pi \frac{a\sin\delta}{\lambda} \left[g^2\gamma^2 + 4(1-g\gamma) \sin^2 2\pi \frac{n\Delta}{\lambda} \right] \right\},$$

und schliesslich, wenn man für N seinen Werth wieder einführt und gleichzeitig Zähler und Nenner mit N kürzt:

$$J = (g^2\gamma^2) \cdot a^2 M^2 \frac{\sin^2\pi \dfrac{a \sin\delta}{\lambda}}{\pi^2 \dfrac{a^2 \sin^2\delta}{\lambda^2}} \cdot \frac{1}{g^2\gamma^2 + 4(1 - g\gamma) \sin^2 2\pi \dfrac{n\Delta}{\lambda}}$$

oder auch:

$$J = a^2 M^2 \frac{\sin^2\pi \dfrac{a \sin\delta}{\lambda}}{\pi^2 \dfrac{a^2 \sin^2\delta}{\lambda}} \cdot \left[1 - \frac{4(1 - g\gamma) \sin^2 2\pi \dfrac{n\Delta}{\lambda}}{g^2\gamma^2 + 4(1 - g\gamma) \sin^2 2\pi \dfrac{n\Delta}{\lambda}} \right].$$

Der so erhaltene Ausdruck für die Intensität besteht ersichtlich aus zwei Factoren, von denen der erste allein von der Beugung herrührt und mit der für die Beugungserscheinung eines einfachen Spalts gültigen Formel identisch ist, während der zweite eingeklammerte, vom Beugungswinkel δ völlig unabhängige Factor nichts anderes darstellt, als die Intensität des aus dem dünnen Blättchen senkrecht austretenden Lichtes.

Bei der Beugung durch eine Reihe äquidistanter und gleich breiter Spalten kommt nur noch, wie es ja auch beim gewöhnlichen Gitter der Fall ist, der Factor:

$$Q = \frac{\sin^2 p\pi \dfrac{(a + d) \sin\delta}{\lambda}}{\sin^2\pi \dfrac{(a + d) \sin\delta}{\lambda}}$$

hinzu, wo p die Anzahl der Spalten, $(a+d)$ die Entfernung gleichliegender Spaltränder bedeutet, sodass man für ein Gitter von der oben vorausgesetzten Eigenschaft für die dem Beugungswinkel δ entsprechende Lichtintensität den Ausdruck erhält:

$$J_p = a^2 M^2 .$$

$$\cdot \frac{\sin^2 \pi \frac{a \sin \delta}{\lambda}}{\pi^2 \frac{a^2 \sin^2 \delta}{\lambda}} \cdot \frac{\sin^2 p \pi \frac{(a+d) \sin \delta}{\lambda}}{\sin^2 \pi \frac{(a+d) \sin \delta}{\lambda}} \left[1 - \frac{4(1-g\gamma) \sin^2 2\pi \frac{n\Delta}{\lambda}}{g^2 \gamma^2 + 4(1-g\gamma) \sin^2 2\pi \frac{n\Delta}{\lambda}} \right] .$$

Die Theorie ergibt sonach in Uebereinstimmung mit obiger Voraussage, dass im gebeugten Licht dann eine Farbe in demselben Schwingungszustand nur mit fast p^2facher Intensität wie im directen durch die Lamelle gegangenen vorhanden ist, wenn der Gangunterschied der Randstrahlen für diese Farbe ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge beträgt oder, unter m eine ganze Zahl verstanden, wenn:

$$(a+d) \sin \delta = m \lambda$$

ist, da durch einen solchen Werth der die Beugungserscheinung darstellende Factor ein Maximum wird, während der andere eingeklammerte Ausdruck vollständig die Rolle einer Constanten spielt.

Es wurde schon oben bemerkt, dass unter dem Beugungswinkel δ_c für die charakteristische Farbe des Blättchens nur nahezu dieselbe Newton'sche Farbe wie im directen Licht erscheint. Denn eine der charakteristischen Wellenlänge λ_c benachbarte Farbe λ' [die Wellenlängen mögen der Kürze halber gleich zur Bezeichnung der Farbe gebraucht werden] würde bei einem Beugungswinkel δ_c nur eine Phasenänderung $m\lambda_c$ erfahren, während sie, um mit demselben Schwingungszustand, wie im directen, auch im gebeugten Licht vorhanden zu sein, eine Phasenänderung $m\lambda'$ hätte erfahren müssen. Da jedoch dieser Unterschied in der Phase für die Farbe λ' und infolgedessen die Unterschiede in der Vibrationsgeschwindigkeit, resp. in der hieraus resultirenden Intensität für benachbarte Farben jedenfalls sehr gering sind, so bleibt die Farbe des durch Beugung entstandenen ersten Ringes mit nur geringer Aenderung der Nuance die

gleiche, wie diejenige, welche das direct gesehene Flammenbild, resp. das dünne Blättchen im diffusen weissen Lichte zeigt.

Infolge der eben erwähnten Ursache sind auch die Aureolen und Ringe nie durchaus gleichmässig gefärbt, sondern ändern von Stelle zu Stelle die Nuance, jedoch unter Beibehaltung des Grundcharakters der Farbe. Uebereinstimmend mit vorstehender Erklärung ist es auch, dass bei Platten, welche in monochromatischem Licht einen dunklen Raum um die Lichtquelle zeigen, dieser dunkle Raum bei Betrachtung einer weissen Lichtquelle nahezu die zur Farbe des Lichtpunktes und des ersten gebeugten Ringes complementäre Färbung zeigt, während bei solchen Platten, welche in einfarbigem Licht die Fraunhofer'sche Aureole aufweisen, diese Aureole, wie man von vornherein erwarten muss, bei auftreffendem weissen Licht nahezu in der gleichen Farbe erscheint, wie die Lichtquelle.

Es erübrigt mir nur noch, dem Vorstand des hiesigen Instituts, Hrn. Prof. Dr. Lommel, sowie Hrn. Prof. Dr. Narr für die vielseitige Anregung und Unterstützung mit Rath und That bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

München, im April 1888.

VII. *Die Newton'schen Ringe im durchgehenden Lichte (experimenteller Theil);*

von E. Gumlich.

(Hierzu Taf. VI Fig. 3—7.)

Als ich vor einigen Jahren auf dem von den Herren Sohncke und Wangerin eingeschlagenen Wege[1]) die Theorie der Newton'schen Ringe im durchgehenden Lichte entwickelte[2]), war ich leider nicht in der Lage, die theoretisch gefundenen Resultate durch Experimente zu bestätigen. Erst

1) Sohncke u. Wangerin, Wied. Ann. **12**. p. 1 u. 201. 1881.

2) E. Gumlich, Wied. Ann. **26**. p. 337. 1885.

im Laufe des vorigen Jahres wurde ich durch die Güte des Hrn. v. Helmholtz in den Stand gesetzt, dies nachzuholen, und ich möchte nicht versäumen, ihm bei dieser Gelegenheit den wärmsten Dank hierfür auszusprechen, ebenso den Herren König, Lummer und Lehmann, die mich dabei mannigfach freundlichst unterstützten.

Bei den Messungen kam folgender Apparat zur Verwendung (Fig. 3).

Auf das frei bewegliche Mittelstück eines mit feiner Kreistheilung versehenen Spectralfusses wurde die von Schmidt und Hänsch zu Berlin gefertigte Linsencombination fest aufgeschraubt. Dieselbe bestand aus einer planparallelen Platte und einer planconvexen Linse, beide Theile zusammengehalten durch eine doppelte Fassung aus Messing, und zwar so, dass von der einen Fassung aus sechs Schrauben durch Löcher der zweiten Fassung hindurchgingen, sodass die letztere durch Schraubenmuttern an die erstere beliebig angedrückt werden konnte; zur besseren Regulirung des Druckes waren ausserdem zwischen beide Fassungen in Höhlungen derselben sechs kleine Spiralfedern eingelegt. Vermöge eines mit dem ganzen Mittelstücke fest verbundenen Armes, der zur Kreitheilung führte und ein Mikroskop trug, konnte man die jeweilige Stellung des Linsensystems bis auf Minuten genau ablesen.

Als Lichtquelle benutzte ich anfangs einen mit Kochsalzlösung getränkten Asbestdocht über einem Bunsenbrenner, was jedoch wegen der mangelhaften Lichtstärke nur sehr ungenügende Resultate gab. Viel besser wurden dieselben, als ich statt dessen eine sehr intensiv leuchtende Natriumlampe verwendete. Das so erhaltene Licht wurde, durch ein Collimatorrohr möglichst parallel gemacht, auf das Linsensystem geworfen und auf der anderen Seite mit dem Mikroskope beobachtet. Das letztere war befestigt an einem mit Horizontal- und Verticalverschiebung versehenen kleinen Kathetometer, dessen Nonien noch 0,02 mm abzulesen gestatteten, und vermittelte also direct die Messungen in einer Ebene. Die Messungen nach der Tiefe zu, also in der zur Kathetometerebene senkrechten Richtung, würden sich einfacher gestaltet haben, wenn man das ganze, auf seiner

Oberfläche mit einer Millimetertheilung versehene Mikroskop etwa in einer Hülse hätte verschieben und so die verschiedene Tiefenlage der anvisirten Punkte direct auf der Theilung hätte ablesen können. Da das Mikroskop jedoch fest lag, musste statt dessen der Objectivauszug, der leider auch nicht mit einem Getriebe, sondern nur mit der Hand bewegt werden konnte, mit einer Theilung in halbe Millimeter versehen werden, und es war daher durch eine Voruntersuchung zu bestimmen, welche thatsächliche Verrückung des anvisirten Gegenstandes einer bestimmten, abgelesenen Verschiebung des Mikroskopauszugs in jeder möglichen Stellung desselben entsprach. Dies gelang folgendermassen: Ich drehte das Mikroskop so, dass seine Axe parallel wurde der horizontalen Verschiebung des Kathetometers, stellte in derselben Richtung ein anzuvisirendes Object, feine Nadelspitze oder Coconfaden, auf, und verschob den Kathetometeraufsatz — ohne den Mikroskopauszug zu benutzen — solange, bis das betreffende Object vollkommen deutlich erschien. (Jedesmal acht Einstellungen.) Sodann wurde der Auszug um 5 mm herausgezogen und gleichzeitig der ganze Kathetometeraufsatz so weit zurückgeschoben, bis wieder das Bild ganz deutlich war — die dazu nöthige Verschiebung betrug beispielsweise 4,79 mm. Hierauf wurde das Objectiv bis zum Theilstrich 10 herausgezogen und das Kathetometer entsprechend — etwa um 9,40 mm zurückverschoben und so fort bis zum Theilstriche 100, wo schliesslich einer Verschiebung des Objectivs um 100 mm eine Zurückziehung des Kathetometeraufsatzes oder, was dasselbe ist, eine Verschiebung des anvisirten Gegenstandes um 96,02 mm entsprach. Auf diese Weise wurden 20 Gleichungen gewonnen, die sich folgendermassen weiter verwerthen liessen: Sei allgemein a die Verschiebung des Objectivrohres vom Nullpunkt an gerechnet, b die zugehörige Verschiebung des anvisirten Objectes, so ist die Differenz zwischen beiden $(b-a)$, jedenfalls eine Function der Verschiebung a, die sich in eine nach Potenzen von a fortschreitende Reihe wird entwickeln lassen, sodass man setzen kann:

$$b - a = x.a + y.a^2 + z.a^3 + \ldots\ldots.$$

Die Coëfficienten x, y, $z \ldots.$ dieser Entwickelung kann man

aus den 20 Beobachtungsgleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen, und wenn man die so erhaltenen Werthe in die Gleichungen einsetzt, dann ergibt die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung sofort, ob man bereits eine genügende Anzahl von Gliedern in der Entwickelung berücksichtigt hat, oder ob man weiter gehen muss. So genügte es z. B. bei der gewöhnlich angewandten, starken Vergrösserung (von linear 52—92, je nach Stellung des Objectivs), noch das quadratische Glied der Reihe zu berücksichtigen, denn die Rechnung ergab einen wahrscheinlichen Fehler von ca. 0,05 mm, — eine Grösse, die jedenfalls weit unter der Grenze der zu erwartenden Einstellungsfehler liegt. Wendete man dagegen schwächere Vergrösserung (ca. 23—77fach) an, so blieb der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung bei Berücksichtigung von zwei Coëfficienten x und y noch 0,56 mm, bei Berücksichtigung von drei Coëfficienten immer noch 0,12 mm. Es empfahl sich also schon aus diesem Grunde, bei der Tiefenmessung, wenn irgend möglich, von der stärkeren Vergrösserung Gebrauch zu machen, ganz abgesehen davon, dass bei Anwendung der schwächeren Vergrösserung die Einstellungsfehler so viel grösser sind, und man das Objectiv oft um mehrere Millimeter verschieben konnte, ohne dass die Schärfe des Bildes sich wesentlich zu ändern schien, während andererseits freilich die Verschwommenheit der Erscheinungen in manchen Fällen den Gebrauch der stärkeren Vergrösserung geradezu ausschloss.

Die zunächst erforderliche Bestimmung der Brennweite, resp. des Krümmungsradius der Linse lieferte recht unbefriedigende Resultate: Trotzdem fünf verschiedene Methoden zur Anwendung kamen, und ich bei den Versuchen, die theilweise einen Raum von 20 m in Anspruch nahmen, und deshalb von einem einzelnen gar nicht vorgenommen werden konnten, von verschiedenen Seiten freundlichst unterstützt wurde, blieb doch die Unsicherheit eine ziemlich bedeutende; auch die von Hrn. Sohncke[1]) angegebene Modification der Methode der Spiegelung ergab, obwohl mehrfach und

1) Sohncke, Wied. Ann. 12. p. 1 u. 201. 1881.

mit vorzüglichen Instrumenten ausgeführt, keine befriedigende, innere Uebereinstimmung. Der wahrscheinlichste Werth des Krümmungsradius war 2,41 m. — Die Dicke der Glaslinse wurde mit dem Sphärometer zu 5,706 mm bestimmt. — Die Justirung des ganzen Apparates geschah in folgender Weise: Zunächst wurden Spectralfuss und Kathetometer durch Libellen möglichst horizontal, resp. vertical gestellt, und dann durch Drehung des Linsenaufsatzes die Ebene desselben parallel zur Ebene des Kathetometers, also senkrecht zur Axe des Beobachtungsmikroskopes, gerichtet. Da sich im Lager des letzteren ein Fernrohr mit Gauss'schem Ocular nicht anbringen liess, musste dies so bewerkstelligt werden, dass man zunächst den Mikroskopauszug bis fast zur Berührung mit der planen Fläche der Linse herauszog und beobachtete, ob bei der Verschiebung des Mikroskopes über die Fläche der Linse hinweg das Objectiv und sein Spiegelbild dieselbe relative Lage beizubehalten schienen. Die feinere Einstellung wurde sodann dadurch hervorgebracht, dass man mit Hülfe der stärksten Vergrösserung auf die über die ganze hintere Linsenfläche zerstreuten Lycopodiumkörner einstellte und das Linsensystem so lange drehte, bis bei derselben Stellung des Objectivauszugs sämmtliche Lycopodiumkörner auf der ganzen Oberfläche gleichmässig scharf erschienen; es dürfte hierdurch die normale Stellung des Linsensystems bis auf $^1/_4$—$^1/_2{}^0$ garantirt werden können. Sodann wurde das Lager des Collimatorrohres mit Hülfe eines Fernrohrs mit Gauss'schem Ocular senkrecht gerichtet gegen die planparallele Platte und das Collimatorrohr eingelegt. Es war also auf diese Weise der Fall des senkrecht einfallenden Lichtes realisirt; wollte man dann den Einfallswinkel des Lichtes ändern, so hatte man nur nöthig, den Arm des Linsensystems um den gewünschten, auf der Kreistheilung abzulesenden Winkel zu drehen.

Was zunächst das Aussehen der Ringe betrifft, so erscheinen dieselben, mit dem Mikroskop betrachtet, namentlich in der Nähe des Mittelpunktes als ungemein verschwommene, nebelhafte Gebilde, um so schwerer erkennbar, je stärker die angewandte Vergrösserung, und je grösser der Einfalls-

winkel des Lichtes ist. Die Deutlichkeit ist noch am grössten in der centralen Einfallsebene des Lichtes, sie nimmt um so mehr ab, je weiter man sich von derselben entfernt, und erreicht ihr Minimum in der auf dieser centralen Einfallsebene senkrecht stehenden centralen Querebene. Hier war bei grösserem Einfallswinkel mit starker Vergrösserung überhaupt nichts mehr zu entdecken, bei Anwendung der schwächeren Vergrösserung blieb eine geringe Anzahl von Ringen auch hier noch sichtbar, wenn auch sehr schwer einstellbar.

Die Messungen selbst ergaben für senkrecht einfallendes Licht, wie die Theorie erwarten liess, nichts Neues: War das Mikroskop einmal auf einen beliebigen Punkt der in diesem Falle kreisförmigen Ringe scharf eingestellt, so konnte man dasselbe über das ganze System mit derselben Stellung des Objectivauszugs hinwegbewegen, ohne dass irgendwo die Deutlichkeit sich vermindert hätte. Das ganze System liegt also hier in einer Ebene, nämlich der inneren Ebene der planparallelen Platte. Für die Maassverhältnisse der Ringdurchmesser gilt das bekannte Gesetz der Quadratwurzeln.

Ganz anders sind die Verhältnisse bei schräg einfallendem Lichte.

Die Theorie verlangt, dass in diesem Falle die Ringe nicht mehr Kreise sind, sondern Curven doppelter Krümmung, die sämmtlich auf einer geradlinigen Fläche dritter Ordnung liegen, der Interferenzfläche. Diese letztere soll eine zur entsprechenden Interferenzfläche im reflectirten Lichte spiegelbildliche Lage haben (wenn man als spiegelnde Fläche die innere Fläche der Glasplatte betrachtet); während dieselbe also im reflectirten Lichte sich innerhalb der der Lichtquelle zugewandten Glasplatte ausbreiten würde, soll sie in unserem Falle innerhalb der dem Lichte abgewandten Linse liegen, im übrigen aber sämmtliche für die Interferenzfläche im reflectirten Lichte bereits durch die Herren Sohncke und Vangerin nachgewiesene Eigenthümlichkeiten zeigen, mit dem einzigen Unterschiede, dass ihre Gestalt nicht, wie beim reflectirten Lichte, abhängt von der Dicke der Glasplatte, sondern von der Dicke der Glaslinse, gemessen im Mittelpunkte des Linsensystems.

Auch in unserem Falle wird also die Interferenzfläche zwei Gerade enthalten, welche sämmtliche Ringe treffen, und zwar die in der centralen Einfallsebene des Lichtes liegende Hauptgerade und die senkrecht dazu liegende centrale Quergerade. Die Hauptgerade soll bei schrägem Einfalle des Lichtes nicht mehr parallel sein den planen Flächen der Platte, sondern mit diesen einen Winkel bilden, dessen Grösse einzig und allein abhängt vom Einfallswinkel des Lichtes. Die Quergerade dagegen wird stets parallel bleiben den Flächen der Platte, sie soll ohne Schnitt unter der Hauptgeraden vorbeigehen, und zwar um so tiefer unter die letztere sinken, je grösser der Einfallswinkel des Lichtes ist. Die auf diesen beiden Geraden liegenden Durchmesser der Ringe sollen das Gesetz der Quadratwurzeln befolgen, und zwar sollen die in Richtung der Hauptgeraden gemessenen Durchmesser gleich sein den in Richtung der Quergeraden gemessenen, wenn man sich die ersteren durch Parallele zur Mikroskopaxe auf die Ebene der Platte projicirt denkt.

Die lichtferne Hälfte der Ringe wird schneller und tiefer unter eine senkrecht zur Einfallsebene durch die Hauptgerade gelegte Ebene — die Hauptebene — sinken, als sich die lichtnahe Hälfte darüber erhebt; zum Theil wird die lichtnahe Hälfte noch unter Hauptebene liegen.

Es wurde nun zunächst die Lage der Interferenzorte in der centralen Einfallsebene geprüft. Zu diesem Zwecke waren, wenn man die Richtungen der horizontalen und verticalen Verschiebung des Kathetometers als Coordinatenaxen bezeichnet, die scheinbaren Coordinaten des Mittelpunktes des Ringsystems zu suchen, was, da man mit der angewandten starken Vergrösserung nie einen Ring vollkommen überblicken konnte, nur dadurch zu erreichen war, dass man die erst horizontal, dann vertical gestellten Fäden des Mikroskops als Tangenten an ein und denselben Ring legte und durch Halbirung der so erhaltenen Grössen die Mittelpunktscoordinaten berechnete. In der für den Mittelpunkt gefundenen Höhe, die also gleichzeitig die Einfallsebene des Lichtes darstellt, wurde dann das Mikroskop mittelst der horizontalen Verschiebung des Kathetometers an das eine Ende des

Ringsystems verschoben und mit Hülfe des Objectivauszuges auf den zwischen dem Fadenpaare erscheinenden Ring scharf eingestellt, dessen Abscissen direct der Nonius des Kathetometers angab, und die Stellung des Objectivrohres abgelesen. Sodann wurde der ganze Kathetometeraufsatz um ein bestimmtes Stück in horizontaler Richtung nach der Mitte zu verschoben, das Mikroskop wieder scharf eingestellt, die neue Stellung des Objectivrohres abgelesen, und so fort über das ganze System hinweg. Die so abgelesenen Stellungen des Rohres hatte man sämmtlich mit Hülfe der oben bestimmten Correctionen x und y zu reduciren, die bei dieser Vergrösserung resp. $-0,05964$ und $+0,000\,181\,9$ betrugen, also beispielsweise bei der Stellung 50, resp. 52 des Mikroskoprohres:

$$\begin{array}{r} 50 + 50 \,.\, x + 50^2 \,.\, y = 47,471 \\ 52 + 52\ x\ + 52^2\ y\ = 49,342 \\ \hline \text{Die Differenz}\ \ 1,871 \end{array}$$

der so gefundenen, aufeinander folgenden Werthe ergibt die factische Verschiebung der Interferenzpunkte in Richtung der Mikroskopaxe. Trägt man diese Grössen, von einem beliebigen Anfangspunkte ausgehend, als Ordinaten eines schiefwinkeligen Coordinatensystems auf, dessen Abscissen durch die entsprechenden horizontalen Verschiebungen des Kathetometeraufsatzes geliefert werden, so sollen die Verbindungslinien der betreffenden Endpunkte eine gerade Linie bilden. Fig. 4, in der die Erscheinungen für die Einfallswinkel $\vartheta = 28^3/_4$, 45, $54^3/_4$, 60^0 in vierfacher Vergrösserung wiedergegeben sind, zeigt, dass dies in der That in sehr befriedigender Weise der Fall ist. Die Abweichungen von einer Geraden betragen im Maximum 0,3 mm und zeigen auch keinerlei Gang, der auf andere Ursachen, als auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler schliessen liesse.

Diese Hauptgerade soll nun mit der Platte einen Winkel ω bilden, dessen Grösse gegeben ist durch die Formel: $\operatorname{tg} \omega = \sin \vartheta \cos \vartheta / (1 + \cos^2 \vartheta)$, wenn ϑ der Einfallswinkel des Lichtes ist, und zwar soll die Gerade nach der lichtnahen Hälfte des Systems aufsteigen. Dies letztere lässt sich leicht dadurch verificiren, dass man die plane Fläche der Linse mit

Lycopodiumsamen bestäubt und nun das Mikroskop, von der lichtfernen Hälfte beginnend, in der Richtung der Einfallsebene vorschiebt. Man kommt dann in der lichtnahen Hälfte auf einen Punkt, wo neben den Ringerscheinungen auch die Lycopodiumkörner, die vorher unsichtbar waren, deutlich und deutlicher werden, dann aber wieder verschwinden, und man findet beispielsweise für den Einfallswinkel $\vartheta = 28^3/_4{}^0$, in Uebereinstimmung mit der Theorie, dass die Körner am deutlichsten erscheinen etwa beim 115. Ring, bei $\vartheta = 45^0$ beim 24. Ring etc. Bei den Ringen mit niedrigerer Ordnungszahl liegen demnach die scheinbaren Interferenzen vollkommen innerhalb der Glascombination, bei den folgenden liegt ein Theil derselben jedoch ausserhalb des ganzen Systems in der Luft.

Die Neigung der Hauptgeraden ω findet man aus den vorher angegebenen Messungen auf folgende Weise:

Es sei (cf. Fig. 5) PO die Richtung der einfallenden Strahlen, $ABCD$ das Linsensystem in normaler Stellung, also bei senkrecht einfallendem Lichte, M das längs der Kathetometersohle EF horizontal verschiebbare Mikroskop, dann ist, wie oben nachgewiesen, die Hauptgerade parallel AD. Aendert man nun den Einfallswinkel dadurch, dass man das um O drehbare System um den gewünschten Winkel ϑ in die Stellung $A' B' C' D'$ dreht, so ist nunmehr die Hauptgerade ST nicht mehr parallel $A' D'$, sondern bildet mit ihr den zu bestimmenden Winkel ω.

Nimmt man an, man habe nach der Drehung um ϑ zunächst den Punkt L ins Auge gefasst, dann nach der Verschiebung des Mikroskops um das Stück GN den Punkt J, so war, um diesen scharf zu sehen, das Objectivrohr um ein Stück herauszuziehen, das nach der Reduction durch x und y gleich ist dem Stücke JH. Man kennt also im Dreieck JHL die Grössen LH ($= GN$, direct abgelesen an Nonius) und JH (abgelesen auf dem Mikroskopauszuge), und findet demnach $\operatorname{tg} \lambda = JH/LH$, somit aber, da $\sphericalangle \vartheta$ der Aussenwinkel des Dreiecks LKR ist, auch den gesuchten $\sphericalangle \omega = \vartheta - \lambda$. Setzt man also $\operatorname{tg} \lambda = x$, so hat man $JH = x \, . \, LH$ und kann aus sämmtlichen Beobachtungen die Grösse x nach der

Methode der kleinsten Quadrate bestimmen, somit $\lambda = \text{arctg}\, x$ finden, und damit auch den Werth von ω. Hierbei hat man noch zu berücksichtigen, dass die Einstellungen in der Nähe des Mittelpunktes des Systems ungemein unsicher werden, da die Ringe hier kaum mehr sichtbar sind, — es ist deshalb vollkommen gerechtfertigt, diesen Beobachtungen bei der Ausgleichung ein geringeres Gewicht — etwa das Gewicht $^1/_2$ — zu ertheilen. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes ergaben sich für die verschiedenen Einfallswinkel ϑ folgende Werthe von ω:

$\vartheta = 28^3/_4{}^0$:	ω (beob.)	$= 13^0\,17'$	$\vartheta = 45^0$:	ω (beob.)	$= 18^0\;\;9$
	ω (berechn.)	$= 13\;\;25$		ω (berechn.)	$= 18\;\;26$
	v	$= +\;0^0\;\;8'$		v	$= +\;0^0\,17'$
$\vartheta = 54^3/_4{}^0$:	ω (beob.)	$= 20^0\;\;8'$	$\vartheta = 60^0$:	ω (beob.)	$= 19^0\,28'$
	ω (berechn.)	$= 19\;\;28$		ω (berechn.)	$= 19\;\;15$
	v	$= -\;0^0\,40'$		v	$= -\;0^0\,13'$.

Bedenkt man die Unsicherheit des Winkels ϑ, die bei der angewandten Methode, das Mikroskop senkrecht zum Linsensystem zu stellen, wohl noch bis zu $^1/_2{}^0$ betragen kann, sowie die Schwierigkeit der Beobachtung, die, um auf diesem Wege überhaupt ans Ziel zu gelangen, für jeden Punkt mindestens 5—8 Einzeleinstellungen nöthig machte, so darf die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung gewiss als eine befriedigende betrachtet werden.

Aus theoretischen Gründen ergibt sich, dass $\sphericalangle\,\omega$ bei einem Einfallswinkel des Lichtes von $54^3/_4{}^0$ sein Maximum erreicht haben muss. Leider gelang es nicht, Versuche mit grösserem Einfallswinkel als 60^0 anzustellen, weil die vorstehende Fassung der Linse das Licht am Eintritt hinderte. Da jedoch die theoretische Formel für die Grösse des $\sphericalangle\,\omega$ durch das Experiment bestätigt zu sein scheint, so ist jedenfalls auch die aus ihr abgeleitete Maximalbestimmung richtig, und der Rückgang des beobachteten Werthes ω_{60} gegenüber $\omega_{54^3/_4}$ spricht ebenfalls dafür, wenn auch die Differenz der theoretisch geforderten Werthe noch innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

Demnächst war zu untersuchen die Lage der Ringpunkte

in der zur centralen Einfallsebene senkrechten Ebene, der centralen Querebene. Sämmtliche Punkte sollten hier ebenfalls auf einer Geraden liegen, die aber bei jedem Einfallswinkel parallel den planen Flächen des Systems verläuft.

Nur beim Einfallswinkel $\vartheta = 28^3/_4{}^0$ gelang es überhaupt, einige Interferenzen in dieser Richtung auch mit starker Vergrösserung zu sehen, bei den grösseren Einfallswinkeln musste schwächere Vergrösserung gewählt werden, die natürlich viel unsicherere Einstellungen ergibt. Es zeigte sich aber doch, dass man in jedem Falle die sämmtlichen Punkte des ganzen Systems in dieser Richtung deutlich erkennen konnte, ohne die Stellung des Objectivrohres zu ändern, wenn man einmal auf einen bestimmten Punkt eingestellt hatte, was an sich schon zum Beweise genügen würde. Auch die graphische Aufzeichnung gibt zwar natürlich bei Anwendung der schwächeren Vergrösserung stärkere Abweichungen, dieselben sprechen jedoch ebenfalls ihrem Vorzeichen nach nur für zufällige Einstellungsfehler, die mit stärkerer Vergrösserung bei $\vartheta = 28^3/_4{}^0$ vorgenommenen Messungen stimmen dagegen auch der Grösse nach ganz vorzüglich miteinander überein (cf. Fig. 6).

Nach der Theorie soll die Quergerade ohne Schnitt hinter der Hauptgeraden vorbeigehen, und zwar soll die Entfernung beider Linien voneinander mit dem Einfallswinkel des Lichtes wachsen.

Auch dies wurde durch die Messungen vollkommen bestätigt, und zwar in dem Falle, wo stärkere Vergrösserung anwendbar war ($\vartheta = 28^3/_4$), auch quantitativ. Es wurde aus zwei correspondirenden Einstellungen auf die Hauptgerade die Grösse berechnet, um welche das Objectivrohr hätte herausgezogen werden müssen, wenn man gerade im Mittelpunkte des Systems die Lage der Hauptgeraden hätte fixiren wollen. Stellte man dann die Quergerade wirklich ein, so ergab sich für $\vartheta = 28^3/_4$, dass das Mikroskop noch um 0,42 mm weiter herausgezogen werden musste, um von dem betreffenden Punkte der Hauptgeraden aus gezählt die auf der Quergeraden liegenden Punkte deutlich zu sehen, — die Theorie ergab 0,59 mm entsprechend:

$\vartheta = 28^3/_4{}^0$ (starke Vergrösserung) beob.: 0,42 mm
berechn.: 0,59 „
$v = +\ 0{,}17$ mm

$\vartheta = 45^0$ (schwache Vergr.) beob.: 0,88 mm
berechn.: 1,53 „
$v = +\ 0{,}65$ mm

$\vartheta = 54^3/_4{}^0$ (beob.): 3,56 mm
(berechn.): 2,37 „
$v = -\ 1{,}19$ mm.

Um von der Gestalt der Interferenzfläche auch ausserhalb der Haupt- und Quergeraden ein Bild zu gewinnen, verfährt man nach Angabe von Sohncke[1]) am besten folgendermassen: Man denkt sich die durch die horizontale und verticale Verschiebung des Kathetometers bestimmte Ebene in lauter Rechtecke zerlegt, deren Projection auf die plane Fläche der Linse parallel der Mikroskopaxe natürlich ebenfalls ein entsprechendes Gitter bilden würde, und zwar wird bei der Projection die Grösse der verticalen Seiten der Rechtecke nicht geändert, die der horizontalen wird gleich der Horizontalverschiebung des Mikroskopes dividirt durch den cosinus des Einfallswinkels. Nimmt man nun in den betreffenden Eckpunkten der Rechtecke Einstellungen auf die Ringpunkte vor, dann erhält man durch die Grösse der Verschiebung, welche man dem Mikroskop ertheilen muss, um den jeweilig eingestellten Punkt scharf zu sehen, direct ein Bild von der Gestalt der Fläche. Es ergibt sich dann in der That sofort, entsprechend der Theorie, dass die centrale Einfallsebene eine Symmetrieebene für die Interferenzfläche ist, nicht aber die Querebene. Am deutlichsten erkennt man die Verhältnisse, wenn man sich durch die Hauptgerade eine auf der Einfallsebene senkrecht stehende Ebene (die Hauptebene) gelegt denkt, die also in unserem Falle eine verticale Lage haben würde, und nun zusieht, welche Hebung über, resp. Senkung unter diese Ebene dem betreffenden Interferenzorte zukommt. Im Folgenden sind die Beobachtungen für zwei Einfallswinkel wiedergegeben, sodass die Zahlen schon durch ihre Stellung die entsprechende Lage der Ringpunkte anzeigen, und zwar sind die beobachteten Zahlen die Mittel aus den für die beiden symmetrischen Hälften erhaltenen Werthe, während die aus den theoreti-

1) Sohncke, l. c.

schen Formeln hierfür berechneten Grössen in Klammer darunter stehen. Die Richtung der mit 0,00 bezeichneten Zahlen würde also zugleich die Richtung der Hauptgeraden, die Richtung der stark gedruckten die der Quergeraden angeben, das ± Zeichen sagt, ob das Mikroskop, von der Einstellung auf den entsprechenden Punkt der Hauptgeraden an gerechnet, zurückgezogen oder vorgeschoben werden musste.

$\vartheta = 28^3/_4{}^0$ (starke Vergrösserung)

	−0,47	−0,52	**−0,50**	+0,20		
	[−0,16]	[−0,23]	[−0,57]	[−0.09]		
−0,14	−0,14	−0,42	**−0,50**	+0,07	+0,08	+0,05
[−0,03]	[−0,04]	[−0,08]	[−0,57]	[−0,03]	[+0,03]	[+0,06]
0,00	0,00	0,00	**0,00**	0,00	0,00	0,00 mm

$\vartheta = 45^0$ (schwache Vergrössserung)

	−0,55	−1,49	**−0,91**	+0,06		
	[−0,45]	[−0,93]	[−1,53]	[−0,10]		
−0.23	−0,25	−0,96	**−0,91**	+0,04	+0,09	+0,00
[−0.07]	[−0.12]	[−0.27]	[−1,53]	[−0,03]	[+0,04]	[+0,04]
0,00	0.00	0.00	**0.00**	0.00	0,00	0,00 mm

Nach demselben Principe verfahrend, kann man auch einem einzelnen Ringe folgen und findet dann beispielsweise die in Fig. 7 gegebenen Werthe: (Ring Nr. 13).

Bedenkt man, dass der Objectivauszug, durch den diese Messungen vermittelt wurden, nur in halbe Millimeter getheilt war, also die Zehntel bereits auf Schätzung beruhen, dass die Reduction der Mikroskopangaben auf die thatsächliche Verschiebung bei Anwendung der starken, resp. schwachen Vergrösserung noch mit wahrscheinlichen Fehlern von 0,05, resp. 0,12 mm behaftet ist, und zieht man die Verschwommenheit der Gebilde seitwärts von der Hauptgeraden namentlich bei grösseren Einfallswinkeln in Betracht, durch welche es bedingt wurde, dass die Einzeleinstellungen auf ein und denselben Punkt mit der starken Vergrösserung Abweichungen bis zu 2 mm, mit der schwachen sogar bis zu 5 mm ergeben konnten, so liess sich eine derartige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, durch welch letzteres wenigstens der ganze Charakter der Interferenzfläche wiedergegeben wird, wohl kaum von vornherein erwarten.

Die grössten, bei den gegebenen Verhältnissen fast unüberwindlichen Schwierigkeiten stellten sich den Messungen entgegen bei Bestimmung der Durchmesser der verschiedenen Ringe. Die Theorie verlangt, dass die Durchmesser der Ringe, gemessen in Richtung der Hauptgeraden und der darauf senkrecht stehenden Quergeraden, das Gesetz der Quadratwurzeln befolgen, aber nur in dem Falle des senkrecht einfallenden Lichtes einander ohne weiteres gleich sind. Bei jedem anderen Einfallswinkel soll erst die Projection der auf den Hauptgeraden liegenden Ringdurchmesser auf die plane Fläche der Linse, ausgeführt in Richtung der Mikroskopaxe, gleich sein den entsprechenden, in Richtung der Quergeraden direct gemessenen Ringdurchmessern. Die absolute Grösse der letzteren ergibt sich theoretisch als:

$$d = 2 \, . \sqrt{h} \, . \sqrt{\frac{\lambda \, . \, r}{\cos \vartheta}},$$

wenn man mit λ die Wellenlänge, mit ϑ den Einfallswinkel des Lichtes, mit r den Krümmungsradius der Linse und mit h die Ringnummer bezeichnet, wobei noch zu bemerken ist, dass diese Formel in unserem Falle nicht für die dunkeln, sondern für die hellen Ringe gilt, welch' letztere ich der grösseren Deutlichkeit halber bei den Messungen allein berücksichtigte, während in der Formel für die dunklen Ringe statt h einzutreten hätte $[(2h-1)/2]$.

Diese Formel für die Durchmesser der Ringe hat die Annahme zur Grundlage, dass Platte und Linse sich nur in einem Punkte, dem Mittelpunkte des ganzen Systems, berühren, eine Annahme, die thatsächlich wohl nie vollkommen erreicht werden kann und ganz besonders dann nicht, wenn man nicht in der Lage ist, für eine gleichmässige Temperatur zu sorgen. Obiger Uebelstand machte sich auch bei den vorliegenden Messungen sehr unangenehm fühlbar, denn dieselben wurden in einem kleinen Dunkelzimmer angestellt, dessen Temperatur sehr rasch stieg. Es musste dies zur Folge haben, dass die Schrauben, womit die beiden Glasfassungen zusammengehalten waren, sich verlängerten, den Druck der Federn unterstützten und die Glascombination auseinander pressten, sodass die Ringe rasch an Grösse ab-

nahmen. Ein nach dieser Richtung hin angestellter Versuch ergab in der That das in folgender kleinen Tabelle zusammengestellte Resultat, deren erste Spalte die Temperatur, welche zur Zeit der Messungen an einem an dem Linsensystem angebrachten Thermometer abgelesen wurde, die zweite Spalte die dazu gehörigen Durchmesser des ersten, die dritte Spalte die entsprechenden des zehnten Ringes enthält:

Temperatur	17,0	18,7	19,9	21,0	22,0	22,5°
d_1	6,68	6,06	5,36	4,84	5,32	5,32 mm
d_{10}	15,90	15,58	15,22	15,12	15,08	15,12 mm

Es fand also bei einer Temperaturzunahme um 4° eine Abnahme des Durchmessers des ersten Ringes von nahezu 30 Proc. statt, was der Grösse nach mindestens dem Dreissigfachen eines Einstellungsfehlers entsprechen würde. Weiter zeigt die Tabelle, dass diese Abnahme keineswegs gleichmässig erfolgte, ja sogar einmal in das Gegentheil umzuschlagen scheint, was wohl nur auf veränderte Spannungsverhältnisse der Glascombination, Biegung der Platte oder dgl. zurückzuführen sein dürfte. Da die Herstellung einer constanten Temperatur als vollkommen unausführbar von vornherein ausgeschlossen werden musste, die directen Messungen aber nur absolut unbrauchbare, negative Resultate ergeben konnten, so kam es darauf an, wenigstens einen möglichst grossen Theil des Temperatureinflusses durch die Art und die Reihenfolge der Messungen zu eliminiren, und in der That gelang das in ziemlich befriedigender Weise auf folgendem Wege: Es wurde zunächst durch eine vorläufige Messung der Mittelpunkt des ganzen Systems bestimmt; hierauf mass ich, von diesem ausgehend, die Halbmesser der Ringe auf den Hauptgeraden nach einer Seite hin und zurück und nahm das Mittel (I), sodann die entsprechenden Halbmesser in Richtung der Quergeraden hin und zurück und nahm das Mittel (II), und schliesslich wieder die Halbmesser auf den Hauptgeraden und nahm das Mittel (III). Das Mittel aus I und III ergab dann erst das bei der Rechnung in Betracht kommende, mit II zu vergleichende Resultat. Wäre die Voraussetzung gültig, dass die Abnahme der Ringdurchmesser proportional ist der auf die Messungen verwandten Zeit, resp.

der damit verbundenen Temperaturerhöhung, so würde diese Methode jedenfalls in vollkommen genügender Weise den Temperatureinfluss eliminirt haben. Da diese Annahme jedoch, wie die kleine Tabelle zeigt, keineswegs streng erfüllt ist, so konnte auch nur auf eine theilweise, aber doch schon recht beträchtliche Elimination des Wärmeeinflusses gerechnet werden. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, und zwar enthält die erste Spalte die Nummer des Ringes, die zweite die Grösse des direct gemessenen Halbmessers in Richtung der Quergeraden, die dritte die entsprechenden, bereits auf die plane Fläche projicirten Halbmesser in Richtung der Hauptgeraden, die vierte die entsprechenden Differenzen, die fünfte die Mittel aus 2 und 3, die sechste Spalte die entsprechenden, aus der theoretischen Formel berechneten Werthe, die siebente die Differenzen zwischen 5 und 6. Die letzte Spalte gibt somit zugleich auch die bei der angewandten Beobachtungsmethode noch übrig bleibenden Abweichungen vom Gesetze der Quadratwurzeln, denn die theoretische Formel für die Grösse der Ringhalbmesser:

$$\varrho = \sqrt{h}\sqrt{\frac{\lambda \cdot r}{\cos\vartheta}},$$

enthält eben in dem Factor $\sqrt{h}$ dies Gesetz als wesentlichen Bestandtheil.

$\vartheta = 0^0$.

1	2	3	4	5	6	7
	mm					
1	1,17	1,22	+*0,05*	1,19$_5$	1,19	−*0,00$_5$*
2	1,68	1,73	+*0,05*	1,70$_5$	1,68	− 2$_5$
3	2,10	2,11	+ *1*	2,10$_5$	2,06	− *4$_5$*
4	2,40	2,43	+ *3*	2,41$_5$	2,38	− *3$_5$*
5	2,70	2,70	+ *0*	2,70	2,66	− *4*
6	2,97	2,96	− *1*	2,96$_5$	3,92	− *4$_5$*
7	3,22	3,19	− *3*	3,20$_5$	3,15	− *5$_5$*
8	3,43	3,41	− 2	3,42	3,37	− *5*
9	3,63	3,60	− *3*	3,61$_5$	3,57	− *4$_5$*
10	3,82	3,80	− 2	3,81	3,77	− *4*
20	5,38	5,35	− *3*	5,36$_5$	5,33	− *3$_5$*
30	6,59	6,53	− *6*	6,56	6,52	− *4*

$\vartheta = 28^3/_4{}^0$.

1	2	3	4	5	6	7
	mm					
1	1,11	1,07	− *0,04*	1,09	1,27	+*0,18*
2	1,68	1,67	− *1*	1,67$_5$	1,80	+ *12$_5$*
3	2,13	2,10	− *3*	2,11$_5$	2,20	+ *8$_5$*
4	2,47	2,44	− *3*	2,45$_5$	2,54	+ *8$_5$*
5	2,77	2,73	− *4*	2,75	2,84	+ *9*
6	3,05	3,02	− *3*	3,03$_5$	3,12	+ *8$_5$*
7	3,29	3,27	− 2	3,28	3,37	+ *9*
8	3,53	3,51	− 2	3,52	3,60	+ *8*
9	3,75	3,72	− *3*	3,73$_5$	3,82	+ *8$_5$*
10	3,96	3,94	− 2	3,95	4,02	+ *7*
15	4,88	4,85	− *3*	4,86$_5$	4,93	+ *6$_5$*
20	5,67	5,61	− *6*	5,64	5,68	+ *4*
25	6,36	6,27	− *9*	6,31$_5$	6,36	+ *4$_5$*
30	6,97	6,89	− *8*	6,93	6,97	+ *4*
40	8,08	7,98	− *10*	8,03	8,04	+ *1*

$\vartheta = 45°$.							$\vartheta = 54\frac{3}{4}°$.						
1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
	mm							mm					
1	1,37	1,34	−*0,03*	1,35$_5$	1.42	+*0,06*$_5$	1	1,75	1.72	−*0,03*	1.73$_5$	1.57	−*0,16*$_5$
2	2,04	1,99	− *5*	2,01$_5$	2,00	− *1*$_5$	2	2,41	2,36	− *5*	2.38$_5$	2.22	− *16*$_5$
3	2,50	2.46	− *4*	2.48	2.45	− *3*	3	2,89	2.84	− *5*	2,86$_5$	2.72	− *14*$_5$
4	2.86	2.84	− *2*	2.85	2.83	− *2*	4	3.33	3.24	− *9*	3,28$_5$	3,14	− *14*$_5$
5	3,19	3.18	− *1*	3.18$_5$	3,17	− *1*$_5$	5	3.68	3.60	− *8*	3,64	3.51	− *13*
6	3,49	3.48	− *1*	3,48$_5$	3.47	− *1*$_5$	6	4,02	3.93	− *9*	3,97$_5$	3.84	− *13*$_5$
7	3.79	3.75	− *4*	3.77	3.75	− *2*	7	4.32	4.23	− *9*	4,27$_5$	4,15	− *12*$_5$
8	4.04	4,00	− *4*	4.02	4.01	− *1*	8	4.60	4.49	− *11*	4,54$_5$	4.44	− *10*$_5$
9	4.29	4.26	− *3*	4.27$_5$	4.25	− *2*$_5$	9	4,87	4.77	− *10*	4.82	4.71	− *11*
10	4.51	4,48	− *3*	4.49$_5$	4,48	− *1*$_5$	10	5,10	5,03	− *7*	5,06$_5$	4.96	− *10*$_5$
15	5.50	5.47	− *3*	4.48$_5$	4.49	+ *0*$_5$	15	6.21	6.13	− *8*	6.17	6,08	− *9*
20	6.36	6,35	− *1*	6,35$_5$	6,33	− *2*$_5$	20	7.20	7,03	− *17*	7.11$_5$	7.02	− *9*$_5$
25	7.10	7.06	− *4*	7.08	7.08	+ *0*	25		7.87		7.87	7.85	− *2*
30	7.83	7.75	− *8*	7.79	7.76	− *3*	30		8.61		8.61	8.59	− *2*
35		8.36		*8.36*	8.38	+ *2*	40		9,95		9.95	9,92	− *3*
40		8.94		*8.94*	8.96	+ *2*	60		12.11		12.11	12.15	+ *4*

Der Gang der Abweichungen v in der vierten und siebenten Spalte, deren Grösse die Einstellungsfehler immerhin noch bedeutend übersteigt, lässt natürlich noch das Vorhandensein einer das Resultat systematisch verfälschenden Fehlerquelle, eben des nicht vollkommen eliminirten Temperatureinflusses, erkennen, allein die Wirkung derselben ist doch vermittelst der angewandten Methode so weit verringert, dass man unter Berücksichtigung der Schwierigkeit der Verhältnisse Theorie und Experiment auch in diesem Punkte als in ziemlich genügender Uebereinstimmung stehend wird betrachten dürfen.

VIII. *Ueber Totalreflexion an doppeltbrechenden Krystallen; von Joh. Norrenberg.*

(Zum Theil nach der Inauguraldissertation bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 8—15.)

I.

Die vorliegende, auf Anregung der Herren Prof. Ketteler und Dr. Pulfrich ausgeführte Experimentaluntersuchung bezweckt, einige Lücken auszufüllen, welche sämmtliche mit Hülfe der Totalreflexion zur experimentellen Prüfung

der Fresnel-Huygens'schen Gesetze bisher ausgeführten Arbeiten zeigen. Während die Beobachtungen von Wollaston[1]), W. Kohlrausch[2]), Danker[3]) und Pulfrich[4]) angestellt wurden mit monochromatischem Lichte, mit demjenigen einer Na-Flamme, stellte ich mir zunächst die Aufgabe, die Abhängigkeit der Gestalt und Neigung der Grenzcurven von der Wellenlänge des die Krystallfläche beleuchtenden Lichtes genauer zu präcisiren.

Da ferner eine Prüfung der die Totalreflexion begleitenden Polarisationsverhältnisse bisher noch nicht ausgeführt worden, der theoretische Zusammenhang von Grenzwinkel, Neigungswinkel und Polarisationsazimuth aber von Ketteler[5]) schon nachgewiesen ist, so habe ich gleichzeitig mit den eben genannten Versuchen die Bestimmung des Polarisationsazimuthes des unter dem Grenzwinkel reflectirten Lichtes verbunden.

Die ersten Beobachtungen beziehen sich vorwiegend auf eine Kalkspathfläche parallel zur optischen Axe. Jedoch hielt ich es mit Rücksicht auf die für das Polarisationsazimuth erhaltenen Resultate für nothwendig, meine Untersuchungen auch auf eine natürliche Spaltfläche des Kalkspathes auszudehnen. Von zweiaxigen Krystallen wurde ferner eine Gypsplatte parallel der optischen Axenebene untersucht und die Grenzcurven für vier Fraunhofer'sche Linien festgestellt. Im Hinblick auf die von W. Kohlrausch l. c. für eine Weinsäureplatte angegebenen Resultate wurde das Augenmerk auch auf die Polarisationsverhältnisse in der Richtung der optischen Axen gelenkt.

Die theoretischen Relationen, durch welche sich Grenz- und Neigungswinkel in ihrer Abhängigkeit von den optischen Constanten des Krystalls darstellen, waren schon früher durch

---

1) Wollaston, Phil. Trans. 1802. p. 365 u. 381; Gilbert, Ann. **31.** p. 252. 1834.

2) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 36. **7.** p. 427. 1879.

3) Danker, N. Jahrb. f. Min. 1885. Beil. **4.** p. 241.

4) Pulfrich, ibid. Beil. **5.** p. 167. 1887.

5) Ketteler, Wied. Ann. **28.** p. 230 u. 520. 1886.

die Herren Ketteler l. c., Liebisch[1]) und Pulfrich l. c. ermittelt worden. Es bedeute N den Brechungsexponenten des umgebenden Mediums, n_1 und n_2 die Hauptindices des Krystalls ($n_2 > n_1$), μ den Winkel zwischen Normale der Grenzfläche und der optischen Axe, endlich δ den Winkel zwischen der Ebene beider und der Einfallsebene, das sogenannte Azimuth der Einfallsebene. Alsdann ergiebt sich unter Berücksichtigung, dass der zu einer beliebigen Schnittfläche gehörende Extremexponent durch die Formel:

$$(1) \qquad n'^2_2 = n_2^2 - (n_2^2 - n_1^2)\cos^2\mu$$

definirt ist, für den der ausserordentlichen Welle entsprechenden Grenzwinkel die Gleichung:

$$(2) \qquad \operatorname{tg}^2 e' = \frac{1}{\left(\frac{N^2}{n_1^2} - 1\right)\sin^2\delta + \left(\frac{N^2}{n'^2_2} - 1\right)\cos^2\delta}.$$

Umgekehrt ergibt sich hieraus zur Bestimmung des Azimuths der Einfallsebene der kurze Ausdruck:

$$(3) \qquad \sin^2\delta = \frac{n_1^2\,(n'^2_2 - N^2\sin^2 e')}{N^2\,(n'_2 - n_1^2)\sin^2 e'}.$$

Mut. mut. gelten diese Relationen auch für die drei Hauptschnitte zweiaxiger Krystalle. Für den Hauptschnitt eines einaxigen Krystalls, auf dessen Verificirung es uns bei den Beobachtungen zunächst ankommen wird, vereinfachen sich die vorstehenden Gleichungen dadurch, dass durch Einsetzen des Werthes $\mu = 90^0$ n'_2 und n_2 identisch werden.

Berücksichtigen wir, dass $\operatorname{tg} e' = \varrho$ den Radiusvector der Grenzcurve darstellt, so erhält diese letztere durch Gl. (2) die Gestalt einer Ellipse, einer Hyperbel oder zweier Geraden, sobald N grösser, kleiner oder gleich n'_2 wird.

Projiciren wir in der von den genannten Herren ausgeführten Weise den Winkel zwischen Grenzcurve und Reflexionsebene auf eine zur Beobachtungsrichtung normale Ebene und nennen diesen projicirten Winkel den Neigungswinkel S, so ergibt sich für denselben die Gleichung:

$$(4) \qquad \operatorname{tg} S = N^2 \frac{n'^2_2 - n_1^2}{n_1^2\, n'^2_2} \sin\delta \,.\, \cos\delta \,.\, \sin e' \,.\, \operatorname{tg} e'.$$

---

1) Liebisch, N. Jahrb. f. Min. 1885. **2.** p. 181. 1886. **2.** p. 47.

Auch die Formeln, durch welche für den Fall der Totalreflexion die Schwingungsrichtung des einfallenden und des reflectirten Lichtes bestimmt werden, sind vor kurzem von Ketteler l. c. abgeleitet worden. Aus der auf die Wellennormale bezüglichen Grenzbedingungen ergaben sich folgende Relationen:

(5)
$$\operatorname{tg} \Theta_e = \frac{\sin(r+e')\sin\Theta_d}{\sin(r+e')\cos(r-e')\cos\Theta_d - \operatorname{tg}\vartheta\sin^2 r}$$
$$\operatorname{tg} \Theta_r = \frac{\sin(r-e')\sin\Theta_d}{\sin(r-e')\cos(r+e')\cos\Theta_d - \operatorname{tg}\vartheta\sin^2 r}.$$

Es bedeuten in diesen Formeln (entsprechend der Auffassung Fresnel's) Θ_e, Θ_d, Θ_r die Schwingungsazimuthe des einfallenden, durchgehenden und reflectirten Lichtes, ϑ den Winkel zwischen Strahl und Normale; e' den Grenzwinkel und r den zugehörigen Brechungswinkel der Normalen.

In Fig. 8 sei die Ebene (XZ) die Einfalls-, die Ebene (XY) die reflectirende Trennungsebene. Dem unter dem Grenzwinkel e' einfallenden Strahle EO entspreche der gebrochene Strahl OS, welcher bei der Totalreflexion stets in der Trennungsebene, und die Normale ON, die immer in der Einfallsebene bleibt. Ferner bedeute die Ebene AOZ den durch die optische Axe OA und das Einfallsloth gehenden Hauptschnitt. Aus der Betrachtung des Dreiecks AZN ergeben sich alsdann folgende Relationen.

(6) $$\cos\alpha = \cos\mu \,.\, \cos r + \sin\mu \,.\, \sin r \,.\, \cos\delta.$$

(7) $$\cos\mu = \cos r \,.\, \cos\alpha + \sin r \sin\alpha \,.\, \cos\Theta_d.$$

(8) $$\sin\Theta_d \,.\, \sin\alpha = \sin\delta \,.\, \sin\mu.$$

Ebenso ist im Dreieck ZNS:

(9) $$\cos r_s = \cos r \,.\, \cos\vartheta - \sin r \,.\, \sin\vartheta \,.\, \cos\Theta_d = 0.$$

Hierzu kommen die beiden Gleichungen:

(10) $$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_2^{\,2}} - \left(\frac{1}{n_2^{\,2}} - \frac{1}{n_1^{\,2}}\right)\cos^2\alpha,$$

(11) $$\operatorname{tg}\vartheta = n^2\left(\frac{1}{n_2^{\,2}} - \frac{1}{n_1^{\,2}}\right)\sin\alpha \,.\, \cos\alpha.$$

Aus Gleichung (9) folgt:

(12) $$\cos\Theta_d = \operatorname{ctg} r \,.\, \operatorname{ctg}\vartheta.$$

Durch Einsetzen dieses Werthes in (7) erhalten wir nach einer einfachen Transformation:

$$\cos\mu = \cos r\,(\cos\alpha + \sin\alpha \operatorname{ctg}\vartheta),$$

und hieraus unter Zuziehung von (11):

$$(13)\qquad \cos\alpha = \frac{n_2^2 \cos r}{(n_2^2 - n_1^2)\cos\mu}.$$

Lösen wir diese Gleichung nach r auf, so ergibt sich:

$$(14)\qquad \operatorname{tg} r = \frac{n_2^2 - (n_2^2 - n_1^2)\cos^2\mu}{(n_2^2 - n_1^2)\sin\mu\cos\mu\cos\delta},$$

sodass die praktische Anwendung von (5) vorher die successive Ausführung der Gleichungen (14), 13), (11) und (12) erfordert.

Eine weitere Betrachtung der, wie bemerkt, schon von Ketteler abgeleiteten Gl. (5) lehrt, dass in Bezug auf das Schwingungsazimuth eine gewisse Asymmetrie herrscht. Während nämlich bezüglich des Brechungsexponenten, des Grenz- und Neigungswinkels kein Unterschied zu Tage tritt, ob ein Lichtstrahl eine gewisse Richtung des Krystalles in dem einen oder anderen Sinne durchläuft, ist in Bezug auf das Schwingungsazimuth ein solcher Unterschied thatsächlich vorhanden. Denn ersetzen wir in Gl. (5) (vgl. Figur 9) den Winkel δ durch $\pi + \delta_1$, so wird hierdurch $r_1 = \pi - r$ und successive $\alpha_1 = \pi - \alpha$; $\vartheta_1 = -\vartheta$ und nach (8) $\Theta_1 = \Theta$. Infolgedessen erhalten wir statt (5) die folgende Gleichung:

$$(5_a)\qquad \operatorname{tg}\Theta_r' = \frac{-\sin(r+e)\sin\Theta_d}{\sin(r+e)\cos(r-e)\cos\Theta_d - \operatorname{tg}\vartheta\sin^2 r}.$$

Infolgedessen also nach p. 846:

$$\operatorname{tg}\Theta_r' = -\operatorname{tg}\Theta_e.$$

In gleicher Weise ergibt sich auch:

$$\operatorname{tg}\Theta_r = -\operatorname{tg}\Theta_e'.$$

Natürlich wird die erwähnte Asymmetrie nur hervorgerufen durch die asymmetrische Lage der Begrenzungsfläche zur optischen Axe; innerhalb des Krystalles bleibt, wie sich aus den von Schrauf[1]) ausgeführten Beobachtungen ergibt,

1) Schrauf, Zeitschr. f. Kryst. **11.** (1) p. 6. 1885.

die Symmetrie auch für die Schwingungsrichtung vollständig gewahrt.

Wir wollen nun aus den allgemeinen Gleichungen (5) und (5_a) die wichtigsten Specialfälle abzuleiten suchen. Wir bringen dieselben deshalb auf die übersichtlichere Form:

$$(15) \qquad \operatorname{tg} \Theta_r = \frac{\sin \Theta_d (\cos e' - \nu \cos r)}{\cos \Theta_d (\cos r - \nu \cos e') - \operatorname{tg} \vartheta \sin r},$$

$$(15_a) \qquad \operatorname{tg} \Theta_r' = \frac{-\sin \Theta_d (\cos e' + \nu \cos r)}{\cos \Theta_d (\cos r - \nu \cos e') - \operatorname{tg} \vartheta \sin r},$$

wo ν die Bedeutung von n/N hat.

1. Ist die den Krystall begrenzende Fläche ein Hauptschnitt, so ist wegen $\mu = 90^0$ auch $r = 90^0$, und somit bleibt die gebrochene Wellennormale in der Trennungsebene. In Anbetracht, dass nach (6) $\alpha = \delta$ und somit nach (11) ϑ einen im allgemeinen von Null verschiedenen Werth besitzt, wird $\Theta_d = 90^0$ und somit unter Fortfall des ganzen ersten Gliedes des Nenners:

$$\operatorname{tg} \Theta_r = \frac{-\cos e'}{\operatorname{tg} \vartheta}; \qquad \operatorname{tg} \Theta_r' = \frac{\cos e'}{\operatorname{tg} \vartheta}.$$

Da sich, wie Ketteler[1]) gezeigt, der Winkel S für diesen Fall durch die Relation bestimmen lässt:

$$\operatorname{tg} S = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\cos e'}, \qquad \operatorname{tg} S' = \frac{-\operatorname{tg} \vartheta}{\cos e'},$$

so besteht zwischen Schwingungsazimuth und Neigungswinkel die Beziehung:

$$-\operatorname{ctg} \Theta_r = \operatorname{tg} S; \qquad -\operatorname{ctg} \Theta_r' = \operatorname{tg} S'.$$

Führen wir statt des Schwingungsazimuthes Θ das Polarisationsazimuth $R = 90^0 + \Theta$ ein, so erhalten wir für beide Fälle die Gleichung:

$$(16) \qquad \operatorname{tg} R = \operatorname{tg} S,$$

d. h. Neigungswinkel und Polarisationsazimuth sind einander gleich.

2. Fällt bei einer beliebigen Schnittfläche die Einfallsebene mit dem Hauptschnitte zusammen $\delta = 0^0$, so bleiben Strahl und Wellennormale in der Einfallsebene. Da hier

1) Ketteler, l. c. p. 844.

nach (14) wegen $r = 90 - \vartheta$, $\Theta_d = 0^0$ ist, so wird auch $\Theta_r = \Theta_r' = 0^0$ oder:

(17) $$R = R' = 90^0,$$

d. h. das reflectirte Licht ist senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, oder Einfalls- und Schwingungsebene fallen zusammen. Diese Coïncidenz beider Ebenen bleibt nicht bestehen, wenn die Schnittfläche der optischen Axe parallel ist, da hier für $\delta = 0^0$ auch $R = S = 0^0$ wird.

3. Steht bei einem beliebigen Schnitte die Einfallsebene senkrecht zur Ebene von Axe und Einfallsloth, also zum Hauptschnitt ($\delta = 90^0$), so ist nach (14) $r = 90^0$, also fällt die Wellennormale in die Trennungsfläche. Da nach Gl. (8) $\sin\Theta_d = \sin\mu / \sin\alpha$, nach Gl. (6) aber $\alpha = 90^0$ wird, so erhalten wir für diesen Fall die bemerkenswerthe Relation:

(18) $$\Theta_d = \mu.$$

Durch Einsetzen der erhaltenen Werthe in Gl. (15) ergibt sich:

$$\operatorname{tg}\Theta_r = \frac{-\sin\mu \cdot \cos e'}{\nu \cdot \cos\mu \cdot \cos e'} = -\frac{1}{\nu}\operatorname{tg}\mu \qquad \text{oder:}$$

(19) $$\operatorname{tg}\Theta_r = -\frac{n_1}{N}\cdot\operatorname{tg}\mu; \qquad \text{und ebenso:}$$

(19_a) $$\operatorname{tg}\Theta_r' = \frac{n_1}{N}\cdot\operatorname{tg}\mu.$$

Für den speciellen Fall eines Hauptschnittes $\mu = 90^0$, erhalten wir:

$$\Theta_r = -90^0; \quad \Theta_r' = +90^0; \quad R = 0^0; \quad R' = 180^0;$$

d. h. in beiden Fällen ist das reflectirte Licht in der Einfallsebene polarisirt, die Schwingungen finden senkrecht zu ihr statt.

II.

Zur Ausführung der Messungen diente das Kohlrausch'sche Totalreflectometer. Das benutzte Fernrohr, welches eine etwa zehnfache Vergrösserung bot [1]), ruhte in einer passenden

1) Einem vielfach vertretenen Irrthume gegenüber sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Schärfe der Grenze durchaus nicht an den Grad der Vergrösserung gebunden ist. In dem benutzten Fernrohre zeigte sich die Grenze mindestens ebenso scharf, wie auch bei der $1\frac{1}{2}$fachen Vergrösserung des minimalen, ursprünglich dem Apparate beigegebenen Fernröhrchens.

Hülse, welche an einer mit dem Apparate fest verbundenen, langen Eisenstange angebracht war. Bei Anwendung von weissem Lichte trat an Stelle des gewöhnlichen Oculars ein kleines Taschenspectroskop, vor dessen Spalt als Marke ein dünner Querfaden gespannt wurde. Die zu untersuchende Krystallplatte wurde nach den bekannten von Kohlrausch angegebenen Regeln, natürlich vor Anbringung des Spectroskopes, orientirt. Um mich zu überzeugen, dass die spiegelnde Fläche senkrecht zu ihrer Drehungsaxe befindlich war, bediente ich mich auch häufig des Gauss'schen Oculars.

Was die Messungen mit weissem Lichte betrifft, so wurde nach erfolgter Orientirung zunächst das Fernrohr mit Hülfe von Na-Licht so eingestellt, dass die Grenzcurve das Maximum der Deutlichkeit erreichte. Hierauf wurde das Ocular des Fernrohres durch das kleine Browning'sche Taschenspectroskop ersetzt, wobei Sorge zu tragen war, dass der horizontal gestellte Spalt desselben genau die Stelle des Fadenkreuzes einnahm. Die Grenzcurve trat dann auch hier deutlich und scharf hervor, nur erschien infolge der geringen Vergrösserung des Spectroskopoculars alles kleiner und mehr zusammengerückt.

Da der grösste Theil der Beobachtungen im Winter ausgeführt wurde, so musste ich hierbei leider auf die Anwendung von Sonnenlicht verzichten und mich mit dem weissen Lichte eines Argand'schen Brenners begnügen. Um die einzelnen Spectralfarben deutlich als scharfe Linien hervortreten zu lassen, diente mir das monochromatische Licht von Salzperlen, die in einer dicht vor dem Argand'schen Brenner aufgestellten Bunsen'schen Flamme verbrannt wurden. Beide Flammen wurden in einer Entfernung von über einem Meter vom Apparate aufgestellt und das Licht derselben durch eine grosse Linse auf den Krystall concentrirt. Diese von Mach und Arbes[1]) zuerst in Anwendung gebrachte Beleuchtungsmethode besitzt sowohl den Vorzug der grösseren Helligkeit und Deutlichkeit, als auch werden

1) Mach u. Arbes, Rep. d. Physik. **22.** p. 31. 1886.

durch die grosse Entfernung zwischen Lichtquelle und Apparat die störenden Temperatureinflüsse bedeutend verringert.

Die an Gyps ausgeführten Messungen wurden im Sommer mit dem von einer hellen Wolke reflectirten Lichte angestellt, das mittels Heliostat und Linse auf dem Fläschchen vereinigt wurde. Im übrigen war die Versuchsanordnung dieselbe wie vorhin. Dieses Verfahren, welches sich unmittelbar an das ursprüngliche Wollaston'sche anschliesst, kann als das für das Kohlrausch'sche Totalreflectometer geeignetste angesehen werden. Die Beobachtungen können im hell erleuchteten Zimmer ausgeführt werden, und ist jede andere als durch die Nähe des Beobachters entstehende Temperaturänderung ausgeschlossen.

Bei meinen Beobachtungen bediente ich mich stets des streifend einfallenden Lichtes. Dabei habe ich mich durch Einstellen auch auf die Grenze des reflectirten Lichtes häufig überzeugt, dass beide Grenzen immer vollständig zusammenfielen. Es war mir nicht möglich, eine Abweichung festzustellen, wie solche von Danker[1]) beobachtet wurde. Allerdings kann durch falsche Beleuchtung eine der Grenzcurve ähnliche Erscheinung eintreten, wenn nämlich die Lichtstrahlen nicht mehr streifend, sondern unter einem kleineren Winkel als 90° auffallen. Durch die Randstrahlen des Lichtkegels entsteht dann auch eine Grenze, die sich jedoch von der wirklichen Grenze der Totalreflexion durch ihre geringere Schärfe und durch den Umstand unterscheidet, dass dieselbe bei kleinen Verschiebungen des Apparates nicht an derselben Stelle bleibt. Der streifende Eintritt wurde dadurch erleichtert, dass die Krystallplatten, in Form von flachen Cylindern, mit verticalen Mantelflächen versehen wurden.

Die Bestimmung des Grenzwinkels wurde ausgeführt durch Einstellen der Grenzcurve auf den Durchschnittspunkt von Querfaden und Spectrallinie. Durch Beleuchten der Krystallplatte von links und rechts wurde der doppelte Grenzwinkel bestimmt, wodurch die durch eine etwaige mangelhafte Orientirung entstehenden Fehler zum Theil eliminirt wurden.

---

1) Danker, N. Jahrb. f. Min. 1885. Beil. 4. p. 241.

Die Ablesungen erfolgten an einem horizontalen Theilkreise, welcher mit zwei um 180° auseinander liegenden Nonien versehen war, die eine Bestimmung von 6′ erlaubten. Aus den an beiden Nonien gemachten Ablesungen, die jedoch infolge einer grossen Excentricität stark differirten, wurde das Mittel genommen.

Der frühere kleine, in der Flüssigkeit befindliche Theilkreis zur Bestimmung der Neigung der Einfallsebene zur optischen Axenrichtung wurde durch einen anderen in 3° getheilten Kreis ersetzt, an dessen beiden Nonien man nach einiger Uebung noch 10′ bequem schätzen konnte. Die Ablesungen erfolgten stets, nachdem das Fläschchen an dem Apparate befestigt war.

Die Lage der optischen Axe bei Kalkspath resp. der beiden Axen bei Gyps wurde zum Theil aus einer in grossem Maassstabe ausgeführten Zeichnung entnommen, zum Theil erhielt ich dieselbe durch Rechnung, indem ich die beobachteten Grenzwinkel in die Gleichung (3) einsetzte.

Durch passende Ventilation wurde die Temperatur des Beobachtungsraumes nahezu constant gehalten. Da jedoch immerhin kleine Schwankungen innerhalb 1 bis $1^1/_2$ Grad unvermeidlich waren, so wurden sämmtliche beobachteten Grenzwinkel auf eine passende Mitteltemperatur reducirt, und zwar nach der einfachen Gleichung:

$$(20) \qquad \sin e_{t_0} = \frac{N_t}{N_{t_0}} \cdot \sin e_t.$$

Die Messung des Neigungswinkels der Grenzcurve konnte natürlich nur bei homogenem Lichte ausgeführt werden, bei Benutzung des Spectroskops hat die Neigung der jetzt sichtbaren Grenzcurve nichts mit dem eigentlichen Neigungswinkel zu thun. Zur Ausführung der Messungen war das Fernrohr mit einem drehbaren Fadenkreuze versehen worden, wobei die Genauigkeit des die Drehung bestimmenden Verticalkreises 1′ betrug. Jedoch konnte die Parallelstellung von Faden und Grenze nur mit einer Genauigkeit von 5—10′ erzielt werden. Um auch hier von der Orientirung möglichst unabhängig zu sein, wurde die Bestimmung links und rechts

vorgenommen. Die Temperatur musste hierbei möglichst constant gehalten werden; eine Reduction auf eine Mitteltemperatur ist nicht möglich, indem hierfür keine einfache Beziehung wie beim Grenzwinkel vorhanden ist.

Wie zur Bestimmung des Grenz- und Neigungswinkels diente mir das Kohlrausch'sche Totalreflectometer auch zur Messung des Polarisationsazimuthes. Die Verwendbarkeit dieses Apparates wird erreicht durch Anbringung eines um seine Längsaxe drehbaren Nicols, welcher bei den Beobachtungen mit homogenem Lichte zwischen Fadenkreuz und Objectivlinse, bei solchen mit weissem Lichte zwischen Objectiv und Spectroskopspalt eingeschaltet und mit dem Theilkreise fest verbunden wird.

Die Beobachtungen wurden ausgeführt durch Einstellen des Nicols auf das Verschwinden der Grenzcurve, resp. auf das Intensitätsminimum des in der Nähe dieser Grenze reflectirten Lichtes. Dieses Verschwinden tritt bei zwei diametral gegenüberliegenden Stellungen des Nicols ein, sobald sowohl die Richtung der auf denselben auffallenden Strahlen, als auch die Längsaxe des Nicols genau mit der Drehungsaxe des Fernrohrs zusammenfällt. Sind diese beiden Bedingungen jedoch nicht erfüllt, so zeigen die beiden Ablesungen Differenzen, die mehr oder minder von 180^0 verschieden sind. Man kann diese Fehlerquelle, welche unter Umständen zu bedeutenden Abweichungen Veranlassung geben kann, wenn auch nicht vollständig, so doch mit hinreichender Genauigkeit eliminiren, indem man aus den Bestimmungen in den beiden diametral gegenüberliegenden Quadranten das Mittel nimmt[1]. Dieses Verfahren wurde bei den folgenden Untersuchungen stets eingeschlagen. Die bei dem angewendeten Beobachtungsverfahren zu erreichende Genauigkeit ist dieselbe, wie sie auch bei den von Schrauf[2] u. a. benutzten Methoden erzielt wurde. Sie beträgt durchschnittlich 1 bis

1) cf. van de Sande-Bakhuyzen, Pogg. Ann. **145.** p. 259. 1872. — R. T. Glazebrook, Phil. Mag. **10.** p. 247. 1880. — J. MacConnel, Phil. Mag. (5) **19.** p. 317. 1885.

2) Schrauf, l. c. p. 847.

$1^1/_2$ Grad und kann auch durch eine 50malige Wiederholung, wie sie vielfach vorgenommen wird, nicht wesentlich erhöht werden.

III.

1) Kalkspath parallel der Axe. Alle möglichen Specialfälle, von denen oben die Rede war (vgl. p. 845), lassen sich unter Anwendung einer einzigen Flüssigkeit erledigen, deren Brechungsexponent für eine mittlere Farbe mit dem ordentlichen Index des Kalkspaths übereinstimmt, und die sich von letzterem ausserdem durch eine ungleiche Dispersion unterscheidet. Eine Flüssigkeit von der verlangten Qualität ist das Monobromnaphtalin, $C_{16}H_7Br$, welches sich auch infolge seiner übrigen Eigenschaften, namentlich seiner hohen Siedetemperatur und seiner Haltbarkeit, zur Benutzung im Kohlrausch'schen Apparate eignet.

Tabelle 1.

Brechungsexponenten von Monobromnaphtalin und Kalkspath.

Linie	Wellenlänge	Monobromnaphtalin $t = 16{,}1^0$ C.	Kalkspath n_2	Kalkspath n_1
Ka_α	0,760	1,63988	1,64993	1,48268
Li_α	0,6705	1,64816	1,65391	1,48420
Na	0,5889	1,65846	1,65850	1,48639
Tl	0,5349	1,66868	1,66292	1,48840
Cs_α	0,4587	1,69394	1,67196	1,49245

Da bei einer Temperatur von $16{,}1^0$ C. der Brechungsexponent desselben für die Linie *D* mit dem der ordentlichen Welle entsprechenden Index des Kalkspaths übereinstimmt, so werden wir in der einen Hälfte des Spectrums Totalreflexion an Kalkspath, in der anderen Totalreflexion an Flüssigkeit haben.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten erfolgte mit Hülfe eines grossen Meyerstein'schen Spectrometers. Als Temperaturcoëfficient, d. h. als Abnahme des Brechungsexponenten bei einer Temperaturerhöhung von 1^0 C. ergab sich

der Werth 0,000455, welcher mit dem von Fock[1]) angegebenen übereinstimmt.

Nachdem das Nullazimuth. von der optischen Axe an gezählt, in der unter II p. 852 angegebenen Weise ermittelt worden, wurde zur Bestimmung des Grenzwinkels geschritten und alle beobachteten Werthe auf 16,1° C. reducirt. Aus der in grossem Maassstabe ausgeführten graphischen Darstellung sämmtlicher Beobachtungen wurden für die von 10 zu 10° wachsenden Azimuthe die Werthe der Grenzwinkel entnommen und mit den aus Formel 1a berechneten verglichen. Die Resultate dieser graphischen Interpolation sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 2.

Grenzwinkel zwischen Kalkspath parallel der Axe und Monobromnaphtalin.

Azimuth δ	Ka_α		Li_α		Na		Tl		Cs_α	
	e' beob.	Δ	e' beob.	Δ	e' beob.	Δ	e' beob.	Δ	e' beob.	Δ
90°	64°36′	−4,0′	64°15′	+ 1,5′	63°42,5′	+ 2,4′	63° 7,5′	+ 0,3′	61°45′	− 1,3′
80	65 —	−1,2	64 36	+ 1,4	64 —	− 0,9	63 28,8	+ 1,1	62 4,8	− 1,3
70	66 4,8	−0,5	65 38,4	+ 0,3	65 1,2	− 2,2	64 28.8	− 0,5	63 —	− 5,4
60	67 50,4	−2,3	67 24	− 0,4	66 48	± 0	66 12	− 0,2	64 38,4	− 5,6
50	70 21,6	−2,4	69 52,8	− 0,9	69 14,4	+ 0,1	68 36	+ 0.4	67 4,8	+ 5,9
40	73 33,6	−6,4	73 —	− 6,1	72 21,6	+ 0,3	71 33,6	− 4,2	69 55.2	+ 4,0
30	77 33,6	−9,3	76 57,6	− 3,8	76 2,4	− 3,9	75 9,6	− 4,2	73 9,6	+ 1,4
20	—	—	81 31,2	−12,2	80 14.4	− 9,6	79 4,8	− 8,5	76 36	+ 2,1
10	—	—	—	—	84 53	−13,2	83 2,5	− 5.0	79 32.2	+ 2,0
0	—	—	—	—	90 —	—	84 57	−16.0	80 35.5	−10,4

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, zeigen Beobachtung und Rechnung eine befriedigende Uebereinstimmung (△ bedeutet beob. — berechn.). Von einzelnen mit grösseren Schwierigkeiten verbundenen Beobachtungen abgesehen, überschreiten die Differenzen nicht die Grenze der Genauigkeit der graphischen Darstellung und der beim Kohlrausch'schen Apparate vorkommenden Beobachtungsfehler.

Eine bessere Uebersicht erhalten die Werthe der Grenzwinkel durch die in Fig. 10 der Tafel wiedergegebene graphische Darstellung. Als Abscissen sind die Azimuthe δ,

1) Fock. Zeitschr. f. Krystall. 4. p. 583. 1880.

als Ordinaten die Grenzwinkel e' aufgetragen. Man sieht, wie für die Ka_{α}- und Li_{α}-Linie die Grenzwinkel schon den Werth 90° erreichen, wenn das Azimuth 13° 6′ 05″, resp. 17° 46′ 31″ beträgt. Letztere Werthe bestimmen sich aus Gleichung (3) durch Einsetzen von $e' = 90°$. Für die Na-Linie erhält der Grenzwinkel den Werth 90°, sobald die Einfallsebene durch die optische Axe hindurchgeht, während für Tl und Cs_{α} der Grenzwinkel überhaupt nicht den Werth 90° erreicht. Ferner ist aus derselben Fig. 10 ersichtlich, dass in der Richtung der optischen Axe das totalreflectirte Licht nur grüne und blaue Farben enthält, und dass nur für diese Farben eine dem ordentlichen Strahle entsprechende Grenzcurve vorhanden sein kann. Näherte man sich durch Drehen der Verticalaxe langsam dem Grenzwinkel $e' = 90°$, so rückten die beiden Grenzcurven[1]) stetig aus dem Blauen nach dem Grünen vor, um schliesslich im Gelb zu verschwinden. Bei einer höheren Temperatur als 16,1° C. trat dieses Verschwinden der Grenzcurven schon im Grün, bei niederer erst im Roth ein. Es ist dies leicht erklärlich, da der Brechungsexponent der Flüssigkeit von der Temperatur abhängig ist; die bei 16,1° C. für die *D*-Linie stattfindende Coïncidenz mit dem Brechungsexponenten von Kalkspath tritt deshalb bei anderen Temperaturen auch für andere Farben ein.

Drehte man nun, nachdem die Grenzcurve im Gelb verschwunden war, die Verticalaxe noch weiter, sodass das Fernrohr jetzt gegen die Rückseite der reflectirenden Krystallfläche gerichtet war, so traten jenseits des Gelb wieder beide Grenzcurven auf, um bei weiterem Drehen im Ultraroth zu verschwinden. Diese letzteren Grenzcurven rühren aber jetzt von einer Totalreflexion an der Flüssigkeit her; berücksichtigt man die Brechung der Grenzstahlen an der Mantelfläche des Krystallcylinders, so lassen sich auch diese Beobachtungen zur Bestimmung der ordentlichen Brechungsexponenten des Kalkspaths verwenden.

Eine noch grössere Anschaulichkeit erhalten die ermittel-

1) Zur Unterscheidung beider Grenzen diente ein vorgehaltenes Nicol. Beim Azimuth $\delta = 0°$ fielen beide Grenzen genau zusammen, ein Zeichen, dass die Platte genau parallel zur Axe geschliffen war.

ten Resultate, wenn wir die dem Grenzwinkel e' entsprechenden und dem Azimuth δ als Polarwinkel zugeordneten Radiivectoren $\varrho = tg\, e'$ graphisch darstellen, wie dies Figur 11 zeigt. Wir erhalten dann sofort die vollständigen Grenzcurven der Totalreflexion, wie sie das in der Flüssigkeit befindliche Auge auf der Krystallfläche bei Beleuchtung mit mehrfarbigem Lichte wahrnehmen würde.

Die Bestimmung des Neigungswinkels musste, wie bemerkt, mit homogenem Lichte ausgeführt werden. Da die Intensität des durch Verbrennen der Ka- und Cs-Salze erzielten Lichtes eine zu geringe ist, so beschränken sich die Beobachtungen auf die durch Beleuchtung mit Li-, Na- und Tl-Licht entstehenden Grenzcurven. Wie beim Grenzwinkel, so wurden auch hier durch graphische Interpolation die den von 10 zu 10° steigenden Azimuthen entsprechenden Neigungswinkel ermittelt und mit den nach Formel (4) berechneten Werthen verglichen.

Tabelle 3.

Neigungswinkel S an einer Kalkspathfläche parallel der Axe.

Azimuth	Li$_\alpha$		Na		Tl	
	S beob.	Δ	S beob.	Δ	S beob.	Δ
90°	0°	± 0	0°	± 0	0°	± 0
60	13	− 6	12 48′	− 2	12 42′	+ 8
50	16° 54′	− 7	16 36	± 0	16 30	+18
40	20 15	−21	19 54	− 0,7	19 45	+28
30	24 —	+ 1	22 54	+14	22 12	+38
20	28 —	− 5	25 —	+11	23 12	+44
10	—	—	26 48	+14	19 36	+ 6
5	—	—	ca. 27°	+26	—	—

Obgleich die Differenzen hier an einzelnen Stellen die Grenzen der Beobachtungsfehler übersteigen, so muss doch die Uebereinstimmung als eine befriedigende bezeichnet werden, indem die Temperatur auf den Neigungswinkel von grossem Einflusse ist, und die durch sie hervorgerufenen Fehler ohne zu weitläufige Rechnung nicht eliminirt werden konnten.

Während für Ka_α, Li_α und Na, wie aus der graphischen Darstellung in Fig. 12 ersichtlich, die Neigungswinkel von ihrem Anfangswerthe O an sich einem durch die Formel (6) bestimmbaren Werthe nähern, kehrt für Tl und Cs die Grenzcurve wieder in ihre ursprüngliche Verticalstellung zurück, was durch die bei den Azimuthen $\delta = 0$ und $\delta = 90^0$ eintretende Coïncidenz von Radiusvector und Normale bedingt ist. Für kleine Azimuthe überzeugte schon ein einfacher ad oculos-Versuch von der für verschiedene Farben eintretenden Verschiedenheit des Neigungswinkels. Stellte man für ein solches Azimuth, und zwar für die D-Linie den Faden des Fadenkreuzes parallel zur Grenze, so zeigten beide bei einer Beleuchtung mit Li- oder Tl-Licht eine mehr oder minder grosse Neigung gegeneinander.

Entsprechend der Bestimmung des Grenz- und Neigungswinkels, wurde auch das Polarisationsazimuth an einer zur optischen Axe parallel geschliffenen Kalkspathfläche mit Hülfe des Spectroskops für mehrere Spectralfarben ermittelt, und zwar unter Anwendung von Monobromnaphtalin. Für eine solche Fläche sollen, wie die Theorie zufolge Gleichung (16) verlangt, für beliebige Flüssigkeiten Polarisationswinkel R und Neigungswinkel S übereinstimmen. Die Beobachtungen wurden, wie dies auch schon für den Neigungswinkel geschehen war, nur für Li_α, Na und Tl ausgeführt. Die Messungen ergaben jedoch für diese drei Farben, abgesehen von Beobachtungsfehlern, die gleichen Werthe für das Polarisationsazimuth, indem fast für den ganzen Verlauf der Curven, wie Fig. 12 zeigt, die Differenzen der für Li- und Tl-Licht stattfindenden Neigungswinkel und somit auch der Polarisationsazimuthe die Grenzen der Beobachtungsfehler (vgl. p. 853) kaum übersteigen. Es sind in der folgenden Tabelle deshalb nur die für Na-Licht erhaltenen Resultate mitgetheilt, jeder Werth ist das Mittel aus acht bis zehn Beobachtungen. Da in diesem speciellen Falle $\Theta = \Theta'$, so konnte bei Beleuchtung von links und rechts beobachtet und aus beiden Beobachtungen das Mittel genommen werden.

Tabelle 4.

Polarisationsazimuth R für Kalkspath parallel der Axe und Monobromnaphtalin.

δ	R beob.	S ber. — R beob.	δ	R beob.	S ber. — R beob.
90°	0°	±0°	40°	20,8°	+0,9°
80	4,4°	±0	30	24,0	+1,3
70	8,8	±0	20	28,1	+3,3
60	13,1	+0,3	10	36,1	+9,5
50	17,1	+0.5			

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, kann die Uebereinstimmung des Neigungswinkels und des Polarisationsazimuths innerhalb des Intervalles $\delta = 90^0$ bis 30^0 als eine vollständige bezeichnet werden, während bei kleineren Azimuthen wachsende Differenzen auftreten. Eine mehrfache Wiederholung der ganzen Beobachtungsreihe unter Aenderung der Versuchsbedingungen, z. B. mit monochromatischem statt mit weissem, mit reflectirtem statt mit streifend einfallendem Lichte, bestätigte die mitgetheilten Werthe. Uebrigens finden die bei niedrigen Azimuthen auftretenden Differenzen eine einfache Erklärung in niedrigen Temperaturschwankungen; durch dieselben verlieren die Grenzcurven ihre geradlinige Gestalt (cf. Fig. 11) und verwandeln sich in langgestreckte Ellipsen oder Hyperbeln. Auch ist bei kleinen Azimuthen infolge der Verbreiterung des Strahlenbündels und der dadurch bedingten Lichtschwächung der Grad der Genauigkeit überhaupt geringer als bei grösseren Azimuthen. Hierzu tritt noch der Umstand, dass direct von der Lichtquelle herkommende, vielleicht zum Theil polarisirte Strahlen, ohne an der Krystallfläche reflectirt zu werden, in das Fernrohr und auf das Nicol gelangen und somit Aenderungen des zu beobachtenden Polarisationsazimuths hervorrufen können.

Mit der zu erreichenden Genauigkeit ist also für den Fall, dass die Grenzcurve die Gestalt zweier Geraden hat, die Coïncidenz des Neigungswinkels und Polarisationsazimuthes erwiesen. Um jedoch auch für die anderen Formen der Grenzcurve diese Coïncidenz zu prüfen, stellte ich, da dieselbe unter Benutzung der verschiedenen

Spectralfarben nicht darzuthun war, nunmehr Beobachtungen mit anderen Flüssigkeiten an, und zwar mit Schwefelkohlenstoff, Aethylenbromid, Benzol, deren Brechungsexponenten zwischen den Hauptindices des Kalkspathes liegen und somit eine hyperbolische Gestalt der Grenzcurve bewirken. Die Versuche wurden in bekannter Weise mit monochromatischem Lichte ausgeführt, wobei Neigungswinkel und Polarisationsazimuth sowohl gleichzeitig, als auch in getrennten Beobachtungsreihen ermittelt wurden. Es ergaben sich für das Polarisationsazimuth R überall kleinere Werthe, als für den Neigungswinkel S (cf. Tab. 5). Bemerkenswerth ist, dass die für die verschiedenen Flüssigkeiten beobachteten Polarisationsazimuthe, wie eine Vergleichung der Tabellen (4) und (5) ergibt, nur unbedeutend von den für Monobromnaphtalin ermittelten Werthen abweichen.

Tabelle 5.
Neigungswinkel und Polarisationsazimuth für Kalkspath parallel der Axe.

Azimuth δ	Schwefelkohlenstoff $N = 1{,}63190$		Aethylenbromid $N = 1{,}53631$		Benzol $N = 1{,}50024$	
	S	R	S	R	S	R
90°	0°	0°	0°	0°	0°	0°
85	2,5	1,9	4,2	2,1	6,5	2,9
80	5,0	3,9	8,2	4,3	14,5	5,2
70	9,3	7,9	17,6	8,7	($\delta = 75$) 27,0°	6,5
60	14,1	11,5	35,0	12,0	—	—
50	17,2	14,9	—	—	—	—
40	24,0	18,0	—	—	—	—
30	32,3	21,1	—	—	—	—

Fragen wir nun nach den möglichen Ursachen dieser bedeutenden Abweichungen von R und S, so können wir dieselben zunächst in Oberflächenveränderungen suchen, welche beim Poliren der Krystallfläche hervorgerufen werden. Eine solche Abhängigkeit des Polarisationsazimuthes von dem benutzten Polirmittel wurde schon von Seebeck[1]), Conroy[2]) und Wernicke[3]) beobachtet; insbesondere fand Conroy

1) Seebeck, Pogg. Ann. **21**. p. 290. 1830; **22**. p. 126. 1831.
2) Conroy, Proc. Roy. Soc. **40**. p. 173. 1886.
3) Wernicke, Wied. Ann. **30**. p. 452. 1887.

das an einer polirten Fläche stattfindende Polarisationsazimuth stets kleiner als an einer natürlichen Spaltfläche. Wenn wir jedoch die Oberflächenveränderungen als alleinige Ursache der beobachteten Differenzen betrachten, so bleibt es immerhin auffallend, dass diese Fehlerquelle für denjenigen Fall wo die Grenzcurven geradlinig sind (Monobromnaphtalin), fast ohne Wirkung bleiben soll. Es schien mir daher andererseits sehr wohl möglich, dass das Polarisationsazimuth in viel empfindlicherer Weise von der Orientirung abhängt, als etwa Neigungswinkel, Grenzwinkel und Brechungsexponent. Wenngleich sich nun die benutzte Platte in Beziehung auf diese letzteren Attribute als ziemlich genau der Axe parallel geschliffen erwiesen hat, so ist möglicherweise die kleine Abweichung $\beta = 90^0 - \mu$ doch schon ausreichend, um namentlich für kleinere Azimuthe δ die beiden Winkel R und S zu einiger Divergenz zu bringen. In der That lässt sich die strenge Gleichung (15) für sehr kleine β auf die Näherungsformel bringen:

$$\operatorname{tg} S - \operatorname{tg} R = \frac{n_1}{N} \cdot \frac{90 - \mu}{\sin \delta} \cdot \frac{n_2^2 - (n_2^2 - n_1^2) \cos^2 \delta}{n_2^2}.$$

und andererseits scheinen einige unter der Annahme $\beta = 10'$ mit Gleichung (15) versuchsweise ausgeführte Berechnungen der Beobachtungsreihen in Tabelle 5 auch wirklich dieser Deutung zu entsprechen. Um so wünschenswerther war es daher, die Beobachtungen an einer natürlichen Spaltfläche fortzusetzen, da bei dieser die beiden Glieder im Nenner des Ausdrucks für R resp. Θ_r zu coordinirtem, selbständigem Einflusse gelangen, und da zudem durch das Polirmittel entstehende Fehlerquellen ausgeschlossen sind.

2) Beobachtungen an einer natürlichen Spaltfläche von Kalkspath. Bie Beobachtungen an der natürlichen Spaltfläche wurden in derselben Weise vorgenommen, wie bisher, und zwar unter Anwendung von homogenem Lichte. Grenzwinkel, Neigungswinkel und Polarisationsazimuth wurden in derselben Beobachtungsreihe nebeneinander bestimmt. Die Beobachtungen wurden zunächst unter Anwendung von Monobromnaphtalin ausgeführt, dessen Brechungs-

exponent sich etwas geändert und auf $N_D = 1{,}65821$ ($t = 15{,}0^0$ C.) gesunken war. Da derselbe den Hauptindex der Spaltfläche ($n' = 1{,}57364$) übertrifft, so ist die Gestalt der Grenzcurve eine Ellipse. Wie die folgenden Tabellen zeigen, stehen die Beobachtungen sowohl für den Grenz- und Neigungswinkel, als auch für das Polarisationsazimuth in sehr guter Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen. Den Berechnungen ist für den Winkel zwischen Einfallsloth und Axe der Werth:

$$\mu = 44^0\,37'\,45''$$

zu Grunde gelegt, als Mittel aus den von mehreren Beobachtern angegebenen Werthen.

Tabelle 6.
Grenz- und Neigungswinkel für Kalkspath (natürliche Spaltfläche) in Monobromnaphtalin.

Azimuth δ	Grenzwinkel e' beob.	Grenzwinkel $\varDelta$	Neigungswinkel S beob.	Neigungswinkel $\varDelta$
90⁰	63⁰ 50′	+1,5′	0	± 0′
80	63 58,5	−1,5	2,2⁰	−10
70	64 35	+1,2	4,7	+ 5
60	65 27	−0,7	6,6	− 2
50	66 38,2	±0	8,2	+16
40	68 1	+1	9,0	+24
30	69 21	−2,5	8,2	− 5
20	70 39,2	+1,2	6,5	− 5
10	71 28,5	−1,5	3,7	+ 2
0	71 49	±0	0	± 0

Tabelle 7.
Polarisationsazimuth.

Azimuth	R beob.	$\varDelta$	Azimuth	R beob.	$\varDelta$
90⁰	−41,7⁰	−0,5⁰	270⁰	41,5⁰	+0,7⁰
80	−44,6	−0,4	260	40,1	±0
70	−48,0	−0,5	250	38,0	+1,2
60	−52,1	−0,4	240	38,4	+0,7
50	−56,7	−0,5	230	39,8	−0,2
40	−61,2	−1,2	220	44,2	+1,0
30	−67,8	- 0,6	210	51,0	+1,0
20	−75,5	+0,5	200	61,4	+0,2
10	−82,0	−0,2	190	74,2	+0,5
0	−90,0	±0	180	90,0	±0

Verfolgen wir die Polarisationserscheinungen für den ganzen Verlauf der Grenzcurve, so ergeben sich für das

Polarisationsazimuth R zwei Maxima, wo dasselbe den Wert 90^0 erreicht, nämlich bei den beiden diametral gegenüberliegenden Azimuthen $\delta = 0^0$ oder 360^0 und $\delta = 180^0$. Die beiden Minima fallen jedoch nicht in die Mitte, sondern treten ein etwa bei $\delta = 115^0$ und 245^0, m. a. W. die die Polarisationsazimuthe darstellende Curve ist symmetrisch zur optischen Axe, jedoch nicht symmetrisch bezüglich der auf ihr senkrecht stehenden Geraden.

Es ist somit auch für eine elliptische Gestalt der Grenzcurve die Richtigkeit der Gleichungen (5) und (5_a) als erwiesen zu betrachten. Um den Grund der oben bei einer Schlifffläche des Kalkspaths beobachteten Abweichungen zu erforschen, wurde das Polarisationsazimuth auch für solche Flüssigkeiten bestimmt, deren Anwendung eine hyperbolische Gestalt der Grenzcurven bedingt. Als solche Flüssigkeiten dienten wieder Aethylenbromid und Benzol, deren Brechungsexponenten zwischen den Extremexponenten der natürlichen Spaltfläche liegen. Da jedoch die für das Polarisationsazimuth ermittelten Werthe selbst bei den verschiedenen, unter gleichen Bedingungen ausgeführten Beobachtungsreihen variirten, so muss auf deren Mittheilung verzichtet werden.

Die sowohl bei der Schlifffläche als auch bei der natürlichen Spaltfläche beobachteten Abweichungen von der Theorie scheinen somit weniger in der durch das Poliren bewirkten Oberflächenänderung als in der Gestalt der Grenzcurven ihren Grund zu haben. Für geschlossene wie für unendlich gestreckte Ellipsen ergaben die Beobachtungen eine vollständige Uebereinstimmung mit der Theorie, während für alle Fälle, wo es sich um Hyperbeln handelte, grössere die Grenzen der Beobachtungsfehler überschreitende Differenzen constatirt wurden.[1])

3) Beobachtungen an einer Gypsplatte parallel der Axenebene. Die Messungen an Gyps beschränken

1) Die Beobachtungen wurden ausgeführt zum Theil mit streifend einfallendem, zum Theil mit reflectirtem Lichte. Obschon die Formeln (5) und (5_a) nur für den Fall der Reflexion abgeleitet sind, so erwiesen doch die angestellten Messungen die vollständige Uebereinstimmung der bei beiden Beleuchtungsarten stattfindenden Polarisationsazimuthe.

sich auf die Bestimmung des Grenzwinkels in Schwefelkohlenstoff, und zwar — die Beobachtungen wurden, wie bemerkt, mit Wolkenlicht ausgeführt — für vier Fraunhofer'sche Linien. Die spectrometrische Untersuchung der Flüssigkeit ergab für den Brechungsexponenten folgende Werthe bei der Temperatur $t = 23.0^0$ C:

Tabelle 8.
Brechungsexponenten von Schwefelkohlenstoff.

Linie	N	Linie	N
C	1,61621	E	1,63785
D	1,62516	F	1,64962

Im ganzen wurden bei der Bestimmung des Grenzwinkels 16 Azimuthe, die auf drei Quadranten vertheilt waren, berücksichtigt. Die graphische Interpolation der Beobachtungen geschah durch eine in besonders grossem Massstabe ausgeführte Zeichnung. Die folgende Tabelle enthält die Grenzwinkel e' zwischen den Azimuthen 0^0 und 90^0. Ihre Berechnung erfolgte wieder nach Formel (2). Da die Differenzen nirgends die Grenze der Beobachtungsfehler erreichen, so ist die Uebereinstimmung als eine vollständige zu betrachten.

Tabelle 9.
Grenzwinkel für Gyps parallel der Axenebene.

Azimuth	C		D		E		F	
δ	e' beob	Δ	e' beob.	Δ	e' beob.	Δ	e' beob.	Δ
90°	69°56′	±0′	69° 15′	±0′	68°27,5′	±0′	67°40,5′	±0
80	69 58	−1	69 17	±0	68 29	±0	67 41,5	−1,5
70	70 03,2	+0,2	69 22,5	+0,5	68 34,5	+0,7	67 46,5	−1,0
60	70 11,7	+0,5	69 31	+1,0	68 42,5	+1,5	67 53,5	−0,7
50	70 22,5	+1,0	69 42	+2,0	68 52,5	+2,5	68 3	±0
40	70 32	−0,5	69 51,5	+1,0	69 2	+2,2	68 12,5	+0,5
30	70 41	−2	70 02,5	+1,7	69 10,5	+1,7	68 21	+0,2
20	70 49,5	−2	70 10,5	+1,5	69 17	+0,7	68 29	+1,2
10	70 56	−1	70 16,5	+2	69 21	−0,2	68 33,5	+1,0
0	70 59	±0	70 16,5	±0	69 23	±0	68 34	±0

Was die Polarisationserscheinungen der beiden Grenzen angeht, so verliefen dieselben, wie zu erwarten war, ganz regelmässig. Bei der Verticalstellung der kurzen Diagonale des vorgehaltenen Nicols blieb die dem Oval entsprechende

Grenze in allen Lagen sichtbar. In der Richtung der optischen Axen behielten beide in eine einzige Linie zusammenfallenden Grenzcurven ihre entgegengesetzte Polarisation bei, indem beim Drehen des Nicols die Grenze niemals verschwand. Bei geringer Aenderung des Azimuthes traten wieder beide Grenzcurven getrennt und mit senkrecht aufeinander stehender Polarisationsrichtung auf.

Die nachträglich ausgeführte Untersuchung der Gypsplatte mit dem Pulfrich'schen Totalreflectometer konnte die obigen Messungen und die geschilderten Polarisationserscheinungen nur bestätigen.

Ich komme zum Schlusse der Arbeit auf diese Dinge deshalb zurück, da einige von Dr. Steeg und Reuter bezogene Topas-, Baryt- und Arragonitplatten, die nicht vollständig der Axenebene parallel ausgefallen waren, ganz eigenthümliche Erscheinungen zeigten, die wohl einiges Licht auf die auffälligen Zeichnungen und Resultate werfen, welche W. Kohlrausch[1]) für eine parallel zur Axenebene geschliffene Weinsäureplatte mitgetheilt hat.

Statt des Durchschneidens der beiden Grenzcurven, wie es beim Gyps wirklich der Fall war, zeigten die erwähnten Krystallplatten den W. Kohlrausch'schen Zeichnungen ganz ähnliche Erscheinungen. Es beweist dies, dass auch die von ihm benutzte Weinsäureplatte der optischen Axenebene nicht vollständig parallel war. Die Erscheinungen sind in Fig. 13—15 wiedergegeben. Fig. 13 zeigt die abgewickelte Mantelfläche des Cylinders des Pulfrich'schen Apparates, und zwar für Arragonit; Fig. 14 den entsprechenden Schnitt durch die sogenannte Strahlen- oder Indexfläche, wie die einfache Betrachtung eines Holzmodelles derselben erkennen lässt. Fig. 15 endlich ist ein in der Richtung der optischen Axe aus diesen Curven herausgegriffenes Stück, so wie es im Kohlrausch'schen Totalreflectometer zur Anschauung kommt, und stimmt genau mit den Kohlrausch'schen Zeichnungen überein. Den genähert kreisförmigen Theilen in Fig. 14 entsprechen in Fig. 13 die horizontalen

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** 36; **7.** 427. 1879.

Geraden, in Fig. 15 die verticalen Curvenstücke. Es beziehen sich diese Zeichnungen natürlich nur auf homogenes Licht. Bei weissem Lichte sieht man im Totalreflectometer, wie die Curve β constant bleibt, bis die veränderliche α nahe gekommen, dann aber plötzlich selbst sich zu bewegen beginnt, während die eben angekommene in ihrer Bewegung innehält. Beide Curven scheinen ihre Bewegung ausgetauscht zu haben. Von einem Durchschneiden der beiden Curven ist also nichts zu sehen.

Ebenso einfache Resultate ergaben die Polarisationserscheinungen der beiden Curven. Hatte man in der Extremlage α dem Nicol die Stellung gegeben, dass nur diese Curve sichtbar war, so wurde, wenn man durch Drehen des Cylinders an die Gegend der grössten Annäherung heranrückte, β sichtbar, um dann sogleich, wenn die Lage γ erreicht war, wieder zu verschwinden. Beim Drehen des Nicols verschwanden die in der Gegend der grössten Annäherung nahe zusammenliegenden Curven nie vollständig. Die theilweise Polarisation, welche dort herrscht, erklärt sich aber leicht, wenn man bedenkt, dass bei einer immer grösser werdenden Abweichung der Fläche von der optischen Axenebene diejenigen Polarisationserscheinungen immer charakteristischer hervortreten, welche für den zweiten Hauptschnitt, für welchen das Viereck Fig. 14 sich zu einem vollständigen Kreise erweitert, gültig sind.

Von einer Fortsetzung der Curven über das ihnen in Fig. 15 angewiesene Gebiet hinaus wurde bei den untersuchten Krystallplatten nichts bemerkt, und wage ich nicht zu entscheiden, worin die abweichenden Resultate bei der Weinsäureplatte ihre Erklärung finden.

IX. *Ueber diffuse Reflexion;*
von J. B. Messerschmitt aus Bamberg.

(Hierzu Taf. VII.)

Während die Gesetze der Reflexion an ebenen glatten Flächen sich aus relativ einfachen Annahmen theoretisch ableiten lassen und die erhaltenen Formeln durch zahlreiche Versuche mit grosser Annäherung bestätigt worden sind, so liegt für die diffuse Reflexion sowohl an glatten als auch an rauhen Flächen nur ein relativ kleines Beobachtungsmaterial vor, und ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die Gesetze derselben von theoretischen Gesichtspunkten aus zu bewältigen. Nachfolgende Arbeit, mehr experimenteller Natur, möge einen kleinen Beitrag zu diesem Gegenstande liefern.

An eine kurze historische Einleitung über den gegenwärtigen Stand der vorliegenden Frage soll sich die Beschreibung der zu den Versuchen benutzten Apparate reihen, hierauf die Mittheilung der Versuche selbst folgen. Es sind dies einmal die in Potsdam angestellten Messungen mit dem Spectralphotometer zur Bestimmung der Grösse der Intensität des reflectirten Lichtes, wenn einfallender und reflectirter Strahl in derselben Ebene liegen. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. Wiedemann habe ich dann noch einige orientirende Versuche verschiedener Art angeschlossen, um zu zeigen, inwieweit bei dem diffus reflectirten Lichte andere Fragen als bisher berücksichtigt werden müssen. Dann folgen einige Messungen der Helligkeit der Phasen von Kugel und Cylinder; zum Schlusse soll gezeigt werden, dass die Beobachtungen durch die bisher aufgestellten Theorien nicht dargestellt werden können.

Einleitung. — Anknüpfend an die Untersuchungen von Bouguer[1]) und Lambert[2]) lässt sich das Gesetz über die Intensität Q der Beleuchtung eines Körpers nach Beer[3]) folgendermassen formuliren:

---

1) Bouguer, Essai d'optique sur la gradation de la lumière. Paris 1729, u. Traité d'optique sur la gradation de la lumière. Ouv. posth. publ. de M. l'Abbé de la Caille. Paris 1760.

2) Lambert, Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae. Augsburg 1760.

3) Beer, Grundriss des photometrischen Calcüls. Braunschweig 1854.

$$Q = J \,.\, \mu \cdot \frac{\cos i \,.\, \cos \varepsilon}{r^2} \cdot dp \,.\, dq,$$

worin J die Helligkeit des ausstrahlenden Lichtes, dp, dq die Flächenelemente des Licht aussendenden, bez. Licht empfangenden Körpers, r der Abstand beider Elemente, i und ε Incidenz-, bez. Emanationswinkel und μ die Albedo, einen von der Natur des Elementes und der Farbe des Lichtes abhängigen Coëfficienten, bedeutet.

Die Versuche Lambert's genügten nicht, um über die Richtigkeit dieses Gesetzes zu entscheiden, und die Beobachtungen Bouguer's bestätigten dasselbe durchaus nicht, worauf Zöllner[1]) in seinen photometrischen Untersuchungen zuerst aufmerksam machte. Erst in neuerer Zeit hat W. Möller[2]) für direct emittirtes Licht das Emanationsgesetz an glühenden Körpern geprüft und als richtig befunden, dagegen ist dasselbe nach den Versuchen Ångström's und Godard's[3]) für die strahlende Wärme auch nur annähernd richtig. Einige Messungen von Kanonowitsch[4]) an Papier lieferten ebenfalls sehr grosse Abweichungen.

Hr. Seeliger[5]) liess in dieser Richtung neuerdings Versuche anstellen, welche wie die Bouguer'schen Beobachtungen das Gesetz nicht bestätigten. Hr. Lommel[6]) versuchte, theo-

— Auf dieses Werk möge wegen der Einzelheiten verwiesen sein. Es soll nur noch bemerkt werden, dass bei Lambert unter i und ε (Incidenz- und Emanationswinkel) stets das Complement des von uns so bezeichneten Winkels verstanden wird, und er daher statt des Cosinus den Sinus hat.

1) F. Zöllner, Photometrische Untersuchungen. Leipzig 1865. p. 18.

2) W. Möller, Wied. Ann. **24.** p. 266. 1884. — Eine Wiederholung dieser Versuche und einiger ähnlicher Art wären von grossem Interesse, um zu sehen, ob sie das Lambert'sche Emanationsgesetz wirklich allgemein bestätigen.

3) K. Ångström, Wied. Ann. **26.** p. 253. 1885. L. Godard, Ann. de chim. et de phys. (6) **10.** p. 354. 1887. K. Ångström, Bihang till. K. Svenska Vet.-Akad. Handl. **13.** Afd. I. No. 4.

4) Kanonowitsch. Schrift. d. math. Abth. d. neuruss. naturf. Ges. **2.** 1879 u. Fortschr. d. Phys. **35.** p. 430. 1879.

5) H. Seeliger, Vierteljahrsschrift d. astron. Gesellsch. **20.** p. 111 u. 267. 1885; **21.** p. 216. 1886.

6) E. Lommel, Sitzber. d. math.-phys. Cl. d. Acad. München. 1887. p. 95.

retisch diesen Fragen nahe zu treten. Auf die Arbeiten dieser Herren werde ich später bei der Besprechung meiner Beobachtungen noch zurückkommen.

Beschreibung des Apparates. — Der zu den Messungen benutzte Apparat setzte sich aus folgenden Theilen zusammen: 1. aus den Lichtquellen, von denen die eine L (Fig. 1) das reflectirte Licht lieferte, während die andere l als Vergleichslampe diente; 2. aus den zu beobachtenden Flächen mit den nöthigen Vorrichtungen, um dieselben gegen die Lichtquelle unter verschiedenen Winkeln zu neigen und diese wieder zu messen; Fig. di nebst Kreis kk; 3. aus dem Photometer abc.

1) Als Lichtquelle zur Beleuchtung der reflectirenden Substanzen diente eine Lampe mit Patent-Rundbrenner und einem grossen breiten Reservoir, um Schwankungen der Helligkeit infolge des Sinkens des Petroleums möglichst zu vermeiden. Auf die Lampe wurde ein schwarzer Blechcylinder gesetzt, der an der einen Seite in Flammenhöhe einen runden, ca. 20 mm weiten Ausschnitt hatte.

Zur Herstellung möglichst parallelen Lichtes wurde eine Linse von 78,5 mm Durchmesser und 200 mm Brennweite zwischen Lampe und Substanz eingeschoben. Die Divergenz des Lichtes betrug noch ca. 3—4°. Einige Versuche zur Bestimmung eines etwa vorhandenen Einflusses der Divergenz auf die Resultate durch Verschiebung der Lampe, bez. Linse in der Richtung des Radius zeigten, dass dieselbe ohne Einfluss war.

Die Lichtquelle (L) mit der Linse (g) waren auf einem kleinen Brette mit Index angebracht, sodass sie sich auf der Peripherie des Metallkreises (kk) von 0,5 m Radius drehen liessen; dadurch konnte das Licht unter allen möglichen Winkeln auf die Substanzen fallen. Eine nicht genaue Uebereinstimmung des Index der Beleuchtungslampe mit der Richtung des ausgesandten Lichtes vermischt sich so sehr mit der Nicht-Parallelität desselben, dass es nicht nachweisbar ist. Der Fehler konnte aber einen Grad nicht erreichen. Die Lampe wurde immer so aufgestellt, dass die Mitte der Flamme von der Mitte des Kreises 508 mm und die vordere Seite des Blechcylinders (des Ausschnittes) von ebenda 477 mm entfernt war. Die Linse stand bei den Beobachtungen von Porzellan-Biscuit und polirtem

Marmor 257 mm, bei allen übrigen 273 mm vom Mittelpunkte des Kreises ab, wodurch die Parallelität indess nicht geändert wurde.

Als Vergleichslichtquelle diente eine kleine zum Photometer gehörige Lampe mit Blechcylinder, die in ca. 60 cm Entfernung vom Vergleichsprisma fest aufgestellt war.

2) Die Substanzen wurden in der Mitte des schon oben angegebenen Kreises auf ein Tischchen gestellt, welches auf einem Zapfen drehbar war, und dessen Drehungen mittelst zweier einander gegenüberliegender Indices am Kreise abgelesen werden konnten. In der Mitte des Tischchens war eine Marke angebracht, und zwar so, dass, wenn man den unteren Rand der Vorderfläche der zu beobachtenden Substanzen mit derselben coincidiren liess und den Index des Tischchens auf Null stellte, die Senkrechte zur reflectirenden Oberfläche auf 0^0 zeigte. Durch die Drehung dieses Tischchens und der Beleuchtungslampe liessen sich alle möglichen Einfalls- und Austrittswinkel herstellen für den Fall, dass hierbei der einfallende und austretende Strahl immer in einer Ebene lagen. — Eine etwaige Neigung, d. h. nicht genaues Senkrechtstehen der vorderen Fläche der Substanz wurde durch Lothung möglichst zu vermeiden gesucht, die etwa übrig bleibenden Abweichungen sind so klein, dass dadurch kein merklicher Fehler zu befürchten ist.

3) Als Photometer benutzte ich zu den Untersuchungen ein dem astrophysikalischen Observatorium in Potsdam gehöriges Glan'sches Spectralphotometer in der Form, die ihm Hr. H. C. Vogel[1]) zur Anwendung in der Astrophysik gegeben, das ich schon früher verwendet habe.[2]) Zu meinen Versuchen liess ich dasselbe auf einem festen Holzstativ anbringen und trennte die Beleuchtungslampe ganz vom Photometer.

Beim Beobachten ist es von Vortheil, wenn die beiden zu vergleichenden Spectralzonen einander möglichst nahe berühren. Deshalb habe ich die von Gouy[3]) angegebene Abänderung der Construction angebracht, bei welcher man das den Collimatorspalt halbirende Plättchen durch einen mittelst einer Schraube

---

1) H. C. Vogel, Berl. Monatsber. März 1877. p. 104.

2) J. B. Messerschmitt, Wied. Ann. 25. p. 655. 1885.

3) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) 18. p. 5. 1879.

verschiebbaren Keil ersetzt. Eine geringe Verschiebung dieses Plättchens gestattet, die Farben zur Berührung zu bringen.

Auf das Collimatorrohr, vor dem Spalte, wurde eine Blechkappe gesetzt, welche wieder durch einen Spalt vorn über der einen Hälfte des Spaltes, die das reflectirte Licht von der Substanz empfing, dasselbe durchliess. Dieser Spalt war 1 mm breit und 372 mm vom Mittelpunkte des Kreises entfernt. Vor der anderen Spalthälfte war ein totalreflectirendes Prisma angebracht, das von der Seite her, von der zum Spectralphotometer gehörigen Vergleichslampe aus einer Entfernung von ca. 60 cm das Licht erhielt.

Dieses Licht war im Vergleich zum reflectirten noch sehr hell, was die Messungen sehr erschwerte. Die Grösse der Abschwächung des Lichtes bei der diffusen Reflexion mögen folgende Beobachtungen zeigen. Setzte man die Beleuchtungslampe in 0,9 m Entfernung vom Spalte und die Vergleichslampe 0,6 m vom Spalte, und ist die Helligkeit der ersteren gleich 10 000, so ist die Menge des von Biscuit reflectirten Lichtes für einen gewissen Incidenzwinkel i und Emanationswinkel ε wie folgt:

im Roth, $\lambda = 598$ i	ε	beob. Helligkeit	im Grün, $\lambda = 552$ i	ε	beob. Helligkeit
10	20	12	30	60	11
20	10	11	45	45	9
30	30	14	60	30	6

im Blau, $\lambda = 485$ i	ε	beob. Helligkeit
30	60	10
45	45	11
60	30	7

Bei anderen Substanzen erhält man ähnliche Werthe.[1]

Die Schwächung des Lichtes ist also eine ganz enorme, und daher war das Spectrum des reflectirten Lichtes äusserst schwach gegenüber dem der Vergleichslampe. Um die Unterschiede in der Lichtstärke beider zu vergleichender Spectra zu vermindern, habe ich das Licht der Vergleichslampe durch ein Rauchglas (sog. London smoke glass) abgeschwächt, damit die

1) Siehe auch: A. H. Lee, On a standard for estimating the amount of light reflected by various substances. Proc. of the Amer. acad. of arts and sciences. New. Ser. 7. p. 223. 1880.

Ablesungen am Nicol keine zu kleinen wurden. Dieses Glas schwächte das Licht im Roth ($\lambda = 598$) um 0,082; im Grün ($\lambda = 552$) um 0,116; im Blau ($\lambda = 485$) um 0,083. Ausserdem wurde der Spalt bei den Messungen so weit geöffnet (0,4 mm ca.), dass im Sonnenspectrum die stärksten Linien eben verschwanden. Dass dadurch keine merklichen Fehler entstehen, zeigen die Messungen K. Vierordt's[1]) und die Untersuchungen von W. Dietrich.[2])

Die den Strahlen verschiedener Wellenlängen entsprechenden Lagen des Beobachtungsfernrohrs wurden durch graphische Interpolation aus Ablesungen an dem Theilkreise des Photometers abgeleitet. Die Dispersion des Prismas war so, dass bei Einstellung der *D*-Linie auf 50° 35′ des Kreises sich folgende weiteren Einstellungen ergaben:

Theilkreis:	50° 0′	50° 30′	51° 0′	52° 0′	53° 0′	54° 0′
Wellenlängen:	666	598	552	485	439	406.

Der ganze Apparat war so auf einem Tische aufgestellt, dass das Collimatorrohr des Photometers in der Richtung des Radius des Kreises gegen den Mittelpunkt bei 0° hinsah, und der Spalt vertical stand. Letzterer befand sich hierbei in einer Entfernung von 396 mm von der Mitte des Kreises. Bei dieser Aufstellung wurde der Collimator, da keine eigene Vorrichtung zur Controlirung der Parallelität vorhanden war, mittelst Lothung möglichst in die Richtung des Radius gestellt und die Horizontalität durch eine auf das Collimatorrohr gesetzte Wasserwage geprüft. Diese Prüfung wurde von Zeit zu Zeit wiederholt. Da das Collimatorrohr 30 cm lang war, dürfte ein durch die Aufstellung entstandener Fehler 1° nicht erreichen. Ein etwaiger Einfluss ungenauer Aufstellung wurde noch durch die Anordnung der Beobachtungen zu eliminiren gesucht, indem auf beiden Seiten der Normalen zur Substanz beobachtet wurde.

Zwei noch nicht besprochene, vom Photometer abhängige Fehlerquellen mögen hier noch Platz finden:

---

1) K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren. Tübingen 1873. — Die Anwendung des Spectralapparates zur quantitativen Analyse. Tübingen 1876.

2) W. Dietrich, Die Anwendung des Vierordt'schen Doppelspaltes in der Spectralanalyse. Stuttgart 1881.

1) Durch die nicht ganz richtige Aufstellung der Lichtquelle kann ein Fehler eintreten, der durch eine unveränderliche Aufstellung derselben zu heben gesucht wurde. Ausserdem wurden nur Differenzbeobachtungen angestellt, sodass die etwa hierdurch entstehenden Fehler von selbst herausfielen.

2) Um über den Einfluss der Verschiebung der Farben beim Drehen des Nicols, das sog. Schleudern, einen Anhaltspunkt zu geben, mögen nachstehende Zahlen dienen.[1]) Wenn man die *D*-Linie im I. Quadranten des Nicols bei 0° Ablesung auf 50° 30′ des Horizontalkreises des Photometers stellte, so ergaben sich:

Ablesungen am Horizontalkreis.

Quadrant	I	II	III	IV
Nicol 0°	50° 30′	50° 25′	= 50° 25′	50° 30′
30	30	25	23	29
60	30	27	24	27
90	30 =	30	25 =	25.

Der Unterschied der Ablesungen von 7′ entspricht im Roth bei *B* einer Grösse von 20 $\mu\mu$, bei *D* von 12, bei *F* von 7 und bei *G* von 3 $\mu\mu$. Da aber immer nur in zwei Quadranten beobachtet wurde, und zwar bei Porzellan im I. und IV., bei den anderen Substanzen im I. und II., und die Ablesungen am Nicol nur ausnahmsweise über 40° auseinander lagen, so ist der Einfluss des durch das Schleudern entstehenden Fehlers entsprechend kleiner. Derselbe kommt um so weniger in Betracht, als die Intensitätsbeobachtungen für aneinander liegende Farben nahezu dieselben Werthe ergaben.

Messmethode. — Nachdem der Apparat in der oben angegebenen Weise aufgestellt war, wurden bei jedem Einfallswinkel i und Emanationswinkel ε, welche man durch die Stellung von Lampe und untersuchter Substanz erhielt, durch photometrische Messungen auf gleiche Helligkeit des betreffenden Bildes je sechs Einstellungen gemacht, und zwar bei jeder Stellung mindestens zweimal für dieselbe Farbe beobachtet, woraus dann das Mittel genommen wurde. Die Unsicherheit von sechs solchen Ein-

1) E. Ketteler, Theoretische Optik. Braunschweig 1885. p. 600, gibt ähnliche Werthe für sein Spectralphotometer.

stellungen bestimmte ich im Mittel aus mehreren hundert Reihen zu 5 Proc. Lässt man aber die Beobachtungen, die wegen ihrer grossen Lichtschwäche sehr unsicher sind, also die Beobachtungen, für welche $i = 85^0$ ist, fort, so ist die Unsicherheit nur noch 4 Proc. Lässt man auch noch die Beobachtungen fort, bei denen $\varepsilon = 85^0$ ist, so geht die Unsicherheit auf 3,6 Proc. zurück. Es ist dies ein Zeichen, dass die Schwäche des Lichtes von ziemlich starkem Einfluss auf die Sicherheit der Beobachtungen ist. Zugleich zeigen aber diese Zahlen, dass die Beobachtungen für den vorliegenden Zweck hinreichend genau sind. Um eine grössere Genauigkeit zu erzielen, müsste man stärkere Lichtquellen benutzen, wobei aber andere Schwierigkeiten auftreten. — Einen weiteren Beweis für die Güte der Beobachtungen werde ich weiter unten (p. 886) geben.

Ich habe nicht die Helligkeit des reflectirten Lichtes mit dem directen der Beleuchtungslampe verglichen, da man nie sicher ist, ob man dieselbe Stelle der Flamme im directen Lichte sieht, sondern eine gewisse Stellung der reflectirenden Platte (nämlich bei 10⁰ Incidenz- und 10⁰ Emanationswinkel) als Vergleichslage gewählt, mit welcher dann alle übrigen verglichen wurden.

Der Apparat war in einem vollkommen zu verfinsternden und dunkel angestrichenen Zimmer des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam aufgestellt. Bei den Beobachtungen wurde alles fremde Licht möglichst ausgeschlossen. Die Einstellungen selbst wurden ganz im Dunkeln gemacht, indem ich das Photometer und den Kopf mit einem Tuche bedeckte, damit das Auge möglichst empfindlich bliebe.

Vor jeder Beobachtungsreihe wurden die Lampen gereinigt, gefüllt (mit gereinigtem Petroleum, sog. Luxoröl) und nach dem Anzünden vor Beginn der Beobachtungen einige Zeit brennen gelassen. Da die Lampen nur beschränkte Zeit constant brannten, so habe ich von Zeit zu Zeit auf die Vergleichslage von neuem eingestellt. Der Beleuchtungslampe wurde für jede Reihe eine feste Stellung gegeben, dann die Substanz von 10 zu 10⁰ gedreht, indem ich bei jeder Stellung je sechs Einstellungen machte. Hierbei war also die Ebene des eintretenden und austretenden Lichtstrahles stets dieselbe, und zwar stand sie

senkrecht zur Substanz. Da ich die Substanz vom Emanationswinkel 0^0 nach beiden Seiten drehte, bekam ich einen Ueberschuss von Beobachtungen in der Art, dass bei einer gewissen Incidenz, z. B. 30^0, die Emanation sowohl auf der einen Seite der Normalen zur Substanz $+10^0 \ldots$ als auch auf der anderen $-10^0 \ldots$ Beobachtungen stattfanden. Eine Zeichnung (Fig. 2) möge dies deutlicher machen. Stellt AB die reflectirende Fläche und CD die Normale zu ihr dar, und fällt das Licht von rechts ein (z. B. FC), so bezeichne ich die austretenden Strahlen rechts von CD, welche also auf derselben Seite der Normalen wie der einfallende Strahl liegen (z. B. CH) mit $-\varepsilon$, die auf der linken Seite zur Normalen (z. B. CG) mit $+\varepsilon$.

Um einen etwaigen Unterschied der diffusen Reflexion für Licht von verschiedener Wellenlänge zu constatiren, untersuchte ich Porzellan an drei Stellen des Spectrums, im Roth ($\lambda = 598$), Grün ($\lambda = 552$) und Blau ($\lambda = 485\,\mu\mu$). Das Beobachten im Blau war etwas schwieriger als für die beiden anderen Farben und strengte die Augen mehr an. Bei den übrigen Substanzen beobachtete ich nur im Grün $\lambda = 552\,\mu\mu$.

Beobachtungen. — Untersucht wurden Platten aus:

1) Biscuit (Porzellan), 2) carrarischem Marmor, 3) Sandstein. 4) Flächen hergestellt aus Gyps und 5) aus Schrotkörnen.

1. Biscuit. — Die untersuchte Fläche war 7 cm breit und 14 cm lang. Sie hatte ein sehr feines Korn und besass ein mattes gleichmässiges Aussehen. Sie ist ein sehr guter Repräsentant zerstreut reflectirender Flächen.

Ich lasse jetzt die Mittelwerthe aus den Beobachtungen für die einzelnen Farben folgen. Die erste Columne enthält den Incidenzwinkel i, die zweite den Emanationswinkel ε mit seinem Vorzeichen, die dritte, vierte und fünfte die Mittelwerthe für Roth (m_r), Grün (m_g) und Blau (m_b). In der sechsten Columne steht das Mittel aus den letzten drei Zahlen; die folgenden drei Columnen enthalten die Abweichungen im Sinne Beobachtung minus Mittelwerth für bez. Roth, Grün und Blau.

i	ε	m_r	m_g	m_b	M	$m - M$		
0	+ 20	1017	972	1082	1024	− 7	− 52	+ 58
	+ 30	1013	979	1028	1007	+ 6	− 28	+ 21
	+ 40	1058	1019	947	1008	+ 50	+ 11	− 61
	+ 50	1005	1069	1055	1043	− 32	+ 26	+ 12
	+ 60	966	967	1018	984	− 18	− 17	+ 34
	+ 70	880	826	887	864	+ 16	− 39	+ 23
	+ 80	487	466	449	467	+ 20	− 1	− 18
5	− 85	210	186	164	187	+ 23	− 1	− 23
	+ 85	198	209	127	178	+ 20	+ 31	− 51
10	+ 10	1000	1000	1000	1000	0	0	0
	+ 20	987	1012	1091	1030	− 43	− 18	+ 61
	− 30	943	965	987	965	− 23	0	+ 22
	+ 30	1043	1024	965	1011	+ 32	+ 13	− 46
	− 40	983	961	1007	984	0	− 24	+ 23
	+ 40	1036	831	1041	969	+ 67	−139	+ 72
	− 50	994	997	987	993	+ 1	+ 4	− 6
	+ 50	1000	993	1031	1008	− 8	− 11	+ 23
	− 60	1027	977	996	1000	+ 27	− 23	− 4
	+ 60	950	1002	963	972	− 22	+ 30	− 8
	− 70	876	821	848	848	+ 28	− 27	0
	+ 70	859	833	816	836	+ 23	− 3	− 20
	− 80	517	451	459	476	+ 41	− 25	− 16
	+ 80	434	469	449	451	− 17	+ 19	− 2
15	+ 15	982	1002	1005	996	− 14	+ 6	+ 9
	− 85	203	231	203	212	− 9	+ 19	− 11
	+ 85	168	195	342	235	− 67	− 40	+108
20	0	942	985	947	958	− 16	+ 27	− 11
	+ 10	951	924	1014	963	− 11	− 39	+ 51
	+ 20	1028	1014	956	999	+ 29	+ 15	− 43
	+ 30	997	968	919	961	+ 36	+ 7	− 42
	− 40	903	926	899	909	− 6	+ 17	− 10
	+ 40	985	943	927	952	+ 33	− 9	− 25
	− 50	924	925	943	931	− 7	− 6	+ 12
	+ 50	911	984	935	943	− 32	+ 41	− 8
	− 60	970	897	940	936	+ 34	− 39	+ 4
	+ 60	898	920	932	917	− 19	+ 3	+ 15
	− 70	863	885	794	847	+ 16	+ 38	− 53
	+ 70	715	744	694	718	− 3	+ 26	− 24
	− 80	510	477	474	487	+ 23	− 10	− 13
	+ 80	444	469	460	458	− 14	+ 11	+ 2
25	+ 25	956	1048	924	976	− 20	+ 72	− 52
	− 85	208	229	208	215	− 7	+ 14	− 7
	+ 85	208	185	164	186	+ 22	− 1	− 22
30	0	852	882	921	885	− 33	− 3	+ 36
	− 10	864	862	876	867	− 3	− 5	+ 9
	+ 10	952	869	925	915	+ 37	− 46	+ 10
	+ 20	945	923	928	932	+ 13	− 9	− 4
	+ 30	879	899	900	893	− 14	+ 6	+ 7
	+ 40	870	885	865	873	− 3	+ 12	− 8
	− 50	900	861	811	857	+ 43	+ 4	− 46
	+ 50	840	911	844	865	− 25	+ 46	− 21
	− 60	776	842	852	823	− 47	+ 19	+ 29

i	ε	m_r	m_g	m_b	M	$m-M$		
30	+ 60	855	798	852	835	+ 20	− 37	+ 17
	− 70	928	747	703	793	+135	− 46	− 90
	+ 70	789	786	852	809	− 20	− 23	+ 43
	− 80	478	526	430	478	0	+ 48	− 48
	+ 80	466	464	460	463	+ 3	+ 1	− 3
35	+ 35	821	878	847	849	− 28	+ 29	− 2
	− 85	219	210	176	202	+ 17	+ 8	− 26
	+ 85	178	201	142	174	+ 4	+ 27	− 32
40	0	885	776	870	844	+ 41	− 68	+ 26
	− 10	751	709	810	757	− 6	− 48	+ 53
	+ 10	825	830	873	843	− 18	− 13	+ 30
	− 20	751	770	755	759	− 8	+ 11	− 4
	+ 20	778	796	768	781	− 3	+ 15	− 13
	+ 30	800	817	808	808	− 8	+ 9	0
	+ 40	769	779	725	758	+ 11	+ 21	− 33
	+ 50	835	823	783	814	+ 21	+ 9	− 31
	− 60	783	688	724	732	+ 51	− 44	− 8
	+ 60	531	773	750	685	−154	+ 88	+ 65
	− 70	673	648	644	655	+ 18	− 7	− 11
	+ 70	452	763	771	662	−210	+101	+109
	− 80	449	436	425	437	+ 12	− 1	− 12
	+ 80	462	453	508	474	− 12	− 21	+ 34
45	+ 45	741	750	704	732	+ 9	+ 18	− 28
	− 85	216	205	193	205	+ 11	0	− 12
	+ 85	209	186	182	192	+ 17	− 6	− 10
50	0	726	699	730	718	+ 8	− 19	+ 12
	− 10	673	676	701	683	− 10	− 7	+ 18
	+ 10	668	603	706	659	+ 9	− 56	+ 47
	− 20	630	636	694	653	− 23	− 17	+ 41
	+ 20	606	646	680	644	− 38	+ 2	+ 36
	− 30	640	656	663	653	− 13	+ 3	+ 10
	+ 30	650	680	630	653	− 3	+ 27	− 23
	+ 40	708	720	637	688	+ 20	+ 32	− 51
	+ 50	695	658	676	676	+ 19	− 18	0
	+ 60	771	758	720	750	+ 21	+ 8	− 30
	− 70	637	560	537	578	+ 59	− 18	− 41
	+ 70	728	682	865	758	− 30	− 76	+107
	− 80	354	391	412	386	− 32	+ 5	+ 26
	+ 80	523	410	452	462	+ 61	− 51	− 10
55	+ 55	690	666	716	691	− 1	− 25	+ 25
	− 85	208	191	226	208	0	− 17	+ 18
	+ 85	208	205	200	203	+ 5	− 2	− 3
60	0	514	486	685	562	− 48	− 76	+123
	− 10	531	506	571	536	− 5	− 30	+ 35
	+ 10	479	493	596	523	− 44	− 30	+ 73
	− 20	571	485	592	549	+ 22	− 64	+ 43
	+ 20	500	558	481	513	− 13	+ 45	− 32
	− 30	462	494	549	502	− 40	− 8	+ 47
	+ 30	582	542	451	525	+ 57	+ 17	− 74
	− 40	511	479	458	483	+ 28	− 4	− 25
	+ 40	561	476	564	534	+ 27	− 58	+ 30
	+ 50	586	633	637	619	− 33	+ 14	+ 18

i	ε	m_r	m_g	m_b	M	$m - M$		
60	+ 60	641	603	628	624	+ 17	− 21	+ 4
	+ 70	728	577	667	657	+ 71	− 80	+ 10
	− 80	405	332	378	372	+ 33	− 40	+ 6
	+ 80	283	458	445	395	−112	+ 63	+ 50
65	+ 65	549	594	614	586	− 37	+ 8	+ 28
	− 85	194	173	161	176	+ 18	− 3	− 15
	+ 85	238	295	289	274	− 36	+ 21	+ 15
70	0	349	397	354	367	− 18	+ 30	− 13
	− 10	352	329	391	357	− 5	− 28	+ 34
	+ 10	332	370	310	337	− 5	+ 33	− 27
	− 20	373	353	364	363	+ 10	− 10	+ 1
	+ 20	364	381	373	373	− 9	+ 8	0
	− 30	362	330	357	350	+ 12	− 20	+ 7
	+ 30	366	318	322	335	+ 31	− 17	− 13
	− 40	358	382	355	365	− 7	+ 17	− 10
	+ 40	452	416	382	417	+ 35	− 1	− 35
	− 50	347	336	342	342	+ 5	− 6	0
	+ 50	428	401	426	418	+ 10	− 17	+ 8
	+ 60	551	443	497	497	+ 54	− 54	0
	+ 70	518	529	512	520	− 2	+ 9	− 8
	+ 80	582	549	552	561	+ 21	− 12	− 9
75	+ 75	663	562	586	604	+ 59	− 42	− 18
	+ 85	540	632	572	581	− 41	+ 51	− 9
80	0	158	219	167	181	− 23	+ 38	− 14
	− 10	169	170	173	171	− 2	− 1	+ 2
	+ 10	193	224	182	200	− 7	+ 24	− 18
	− 20	184	163	208	185	− 1	− 22	+ 23
	+ 20	172	172	161	168	+ 4	+ 4	− 7
	− 30	199	201	196	199	0	+ 2	− 3
	+ 30	203	229	167	200	+ 3	+ 29	− 33
	− 40	203	172	209	195	+ 8	− 23	+ 14
	+ 40	211	213	201	208	+ 3	+ 5	− 7
	− 50	174	167	185	175	− 1	− 8	+ 10
	+ 50	248	220	244	237	+ 11	− 17	+ 7
	− 60	160	158	166	161	− 1	− 3	+ 5
	+ 60	283	276	270	276	+ 7	0	− 6
	+ 70	496	431	424	450	+ 46	− 19	− 26
	+ 80	918	892	776	862	+ 56	+ 30	− 86
85	− 5	111	83	89	94	+ 17	− 11	− 5
	+ 5	104	99	98	100	+ 4	− 1	− 2
	− 15	89	86	95	90	− 1	− 4	+ 5
	+ 15	92	89	79	87	+ 5	+ 2	− 8
	− 25	107	81	84	91	+ 16	− 10	− 7
	+ 25	101	130	79	103	− 2	+ 27	− 24
	− 35	105	105	101	104	+ 1	+ 1	− 3
	+ 35	143	119	92	118	+ 25	+ 1	− 26
	− 45	70	104	94	89	− 19	+ 15	+ 5
	+ 45	155	115	129	133	+ 22	− 18	− 4
	− 55	100	89	87	92	+ 8	− 3	− 5
	+ 55	139	137	123	133	+ 6	+ 4	− 10
	− 65	90	94	78	87	+ 3	+ 7	− 9
	+ 65	266	197	217	227	+ 39	− 30	− 10
	+ 75	499	435	441	458	+ 41	− 23	− 17

Zur besseren Uebersicht seien noch die beobachteten Lichtquantitäten für die positiven und negativen Emanationen zusammengestellt; zugleich seien in der letzten Zeile die Cosinuszahlen, welchen die darüber stehenden beobachteten Zahlenwerthe bei der Richtigkeit des Lambert'schen Gesetzes gleich sein müssten, zum Vergleiche angegeben.

ε positiv.

$+\varepsilon$	$i=0^0$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85
0°	1000	—	—	—	948	—	876	—	836	—	711	—	556	—	364	—	179	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96
10	—	—	990	—	953	—	906	—	835	—	652	—	518	—	334	—	198	—
15	—	—	—	986	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87
20	1014	—	1020	—	989	—	923	—	773	—	638	—	508	—	369	—	166	—
25	—	—	—	—	—	966	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96
30	997	—	1001	—	951	—	884	—	800	—	646	—	520	—	332	—	198	—
35	—	—	—	—	—	—	—	841	—	—	—	—	—	—	—	—	—	110
40	998	—	959	—	942	—	864	—	750	—	681	—	529	—	413	—	206	—
45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	725	—	—	—	—	—	—	—	110
50	1033	—	998	—	934	—	856	—	806	—	669	—	613	—	414	—	235	—
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	684	—	—	—	—	—	111
60	989	—	962	—	908	—	827	—	678	—	742	—	618	—	492	—	273	—
65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	580	—	—	—	155
70	955	—	828	—	711	—	801	—	655	—	750	—	650	—	515	—	445	—
75	688	—	582	—	627	—	586	—	554	—	615	—	542	—	630	598	551	483
80	462	—	447	—	453	—	458	—	469	—	457	—	391	—	555	—	853	—
85	143	—	145	—	120	198	161	186	175	196	182	203	197	223	393	375	1313	—
cos	1000	996	985	966	940	906	866	819	766	707	643	574	500	423	342	259	174	87

ε negativ.

$-\varepsilon$	$i = 0^0$	10	20	30	40	50	60	70	80
0°	1000	—	948	876	836	711	556	364	179
10	—	—	—	858	749	676	531	353	169
20	1014	—	—	—	751	646	544	359	183
30	997	955	—	—	—	647	497	346	197
40	998	974	900	—	—	—	478	361	193
50	1033	983	922	848	—	—	—	339	173
60	975	990	927	815	725	—	—	—	159
70	955	840	839	785	648	572	—	—	—
80	462	471	482	473	433	382	368	—	—
cos	1000	985	940	866	766	643	500	342	174

Da bei der Stellung $i=0$, $\varepsilon=0$ nicht beobachtet werden kann, und ich zur Berechnung der Beobachtungen $i = 10$, $\varepsilon = 10$ als

Vergleichsstellung annahm, so wurde durch Extrapolation der Werth für $i = 0$, $\varepsilon = 0$ gesucht und dann $= 1000$ gesetzt, und dementsprechend wurden die übrigen Zahlen verringert.

Eine graphische Darstellung, wie sie auch Zöllner, Bouguer folgend, gibt, möge die Verhältnisse bei der diffusen Reflexion anschaulicher machen. Sei AB (Fig. 3—7) die zerstreut reflectirende Fläche, und CD die Normale darauf und zugleich die Länge des bei senkrechter Incidenz und Emanation reflectirten Lichtes. Der in C und D berührende Kreis entspricht dem Lambert'schen Cosinusgesetze. Ich gebe die Curven für $i = 0$ (— — — —), $\varepsilon = 0$ (......) und $i = \varepsilon$ (— · — · — ·).

2. Marmor. — Ein Stück von 4 cm Breite und 8 cm Höhe wurde bei verschiedener Oberflächenbeschaffenheit benutzt, und zwar:

1) unpolirt, wie die Fläche beim Schneiden des Steines entsteht; dabei hat die Fläche ziemlich grosse Unregelmässigkeiten und ist ohne jeden Glanz; 2) matt polirt, 3) blank polirt. Bei den beiden letzten Oberflächen tritt regelmässige Reflexion auf. Es sei gleich hier darauf hingewiesen, dass die regelmässige Reflexion von 0° an abnimmt und am schwächsten bei ca. 60° Incidenzwinkel ist, dann aber sehr rasch zunimmt und mit streifendem Einfall ihren grössten Werth erreicht.

Unpolirter Marmor.

ε	$i = 0°$	10	15	20	30	40	45	50	60	70	80
0°	1000	—	—	928	853	739	—	584	479	341	180
10	—	980	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	885	—	—	—	513	—	—
20	914	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	923	—	934	—	823	—	754	—	510	401	213
40	910	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	883	—	—	—	583	—	—
50	939	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	949	—	923	—	847	—	781	—	621	502	370
70	883	—	—	—	881	—	—	—	762	—	—
80	478	—	—	—	577	—	—	—	575	—	—
cos	1000	985	966	940	866	766	707	643	500	342	174

Matt polirter Marmor.

ε	$i = 0^0$	10	15	20	30	45	60	70	75	80	85
0°	1000	—	—	569	—	491	327	223	—	107	—
10	—	992	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	992	—	—	470	—	—	—	—	—
20	580	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	991	547	—	—	—	—	—
45	594	—	634	—	594	626	372	228	207	133	85
60	626	—	—	—	—	546	478	—	—	—	—
70	633	—	—	—	—	491	—	—	—	—	—
75	526	—	427	—	439	407	414	1312	3810	9365	—
80	275	—	—	—	—	254	—	—	—	6806	—
85	86	—	—	—	—	84	—	—	—	—	—
cos	1000	985	966	940	866	707	500	342	259	174	87

Blank polirter Marmor.

ε	$i = 0^0$	10	15	20	30	40	45	50	60	70	75	80
0°	1000	—	—	149	127	116	—	89	69	45	30	17
10	—	990	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	995	—	135	—	—	—	64	—	—	—
20	148	—	—	905	—	—	—	—	—	—	—	—
30	139	—	137	—	950	—	102	—	71	44	29	17
40	139	—	—	—	—	508	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	115	—	392	—	67	—	—	—
50	139	—	—	—	—	—	—	196	—	—	—	—
60	135	—	131	—	115	—	103	—	166	117	56	38
70	107	—	—	—	110	—	—	—	77	924	—	—
75	68	—	39	—	39	—	44	—	61	310	1994	1864
80	37	—	—	—	36	—	—	—	36	—	—	—
cos	1000	985	966	940	866	766	707	643	500	342	259	174

3. Sandstein. — Es war dies gelblichweisser Sandstein mit sehr feinem Korn, ca. 17 cm lang und 11 cm breit. Die Fläche war nicht ganz eben.

ε	$i = 0^0$	10	15	20	30	45	60	70	75	80
0°	1000	—	—	980	—	801	562	417	—	198
10	—	980	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	1002	—	—	729	—	—	—	—
20	888	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	817	724	—	—	—	—
45	940	—	936	—	979	741	633	425	—	271
60	969	—	—	—	—	780	600	—	—	—
70	951	—	—	—	—	726	—	528	—	—
75	851	—	—	—	—	782	—	—	527	—
80	574	—	—	—	—	642	—	—	—	544
cos	1000	985	966	940	866	707	500	342	259	174

4. Gyps. — Um zu sehen, welchen Einfluss Unregelmässigkeiten der Oberfläche der zu reflectirenden Substanzen auf die diffuse Reflexion haben, stellte ich zwei Flächen aus Gyps wie folgt dar. Auf ein ebenes Brettchen von 7,5 cm Breite und 15 cm Höhe strich ich feuchten Gyps, welchem ich beliebige Erhöhungen gab, bis zu 1 cm Höhe circa. Es sah hierbei eine solche Fläche einem Modelle einer Mondlandschaft in Gyps nicht unähnlich. Auf die eine Fläche streute ich, bevor die Masse getrocknet war, trockenen Gyps, wodurch dieselbe ein mehr dunkles Aussehen mit rauherer Oberfläche bekam. Die andere liess ich für sich trocknen; sie war mehr glatt und hell. Die erstere Fläche werde ich mit „Gyps A", letztere mit „Gyps B" bezeichnen.

Gyps A.

ε	$i = 0^0$	10	15	20	30	45	60	70	80
0^0	1000	—	—	902	—	654	517	377	177
10	—	991	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	982	—	—	630	—	—	—
20	929	—	—	974	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	881	618	—	—	—
45	980	—	908	—	818	593	446	271	117
60	879	—	—	—	—	582	364	—	—
70	974	—	—	—	—	566	—	218	—
80	677	—	—	—	—	396	—	—	87
cos	1000	985	966	940	866	707	500	342	174

Gyps B.

ε	$i = 0^0$	10	15	20	30	45	60	70	80
0^0	1000	—	—	1045	—	851	614	317	167
10	—	990	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	956	—	—	841	—	—	—
20	1082	—	—	992	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	952	571	—	—	—
45	1215	—	920	—	846	694	454	377	223
60	736	—	—	—	—	512	324	—	—
70	512	—	—	—	—	292	—	123	—
80	248	—	—	—	—	130	—	—	18
cos	1000	985	966	940	866	707	50C	342	174

5. Schrot. — Um den Einfluss regelmässig vertheilter Erhöhungen auf der Oberfläche eines diffus zerstreuenden Körpers

zu studiren, stellte ich zwei Flächen aus Schrotkörnern her, indem ich dieselben sehr gleichmässig vertheilt auf einem Brettchen von 7 cm Länge und Breite befestigte. Ich benutzte dazu Schrot vom Durchmesser von 3,4 mm und von 3,9 mm. Um die Lichtstärke des reflectirten Lichtes zu erhöhen, bemalte ich die so entstandenen Flächen mit Cremserweiss, jedoch so, dass die dazwischen liegenden leeren Stellen nicht ausgefüllt, d. h. die Unebenheiten möglichst wenig verändert wurden. Es ist noch zu bemerken, dass diese Flächen infolge der Bemalung mit Oelfarbe etwas glänzten. Ich werde dieselben mit „Schrot klein“ und „Schrot gross“ bezeichnen.

Schrot klein.

ε	$i = 0^0$	10	15	20	30	45	60	70	75	80
0°	1000	—	—	926	—	679	507	346	—	147
10	—	920	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	845	—	—	665	—	—	—	—
20	1006	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	955	—	—	—	977	593	—	—	—	—
45	986	—	863	—	593	506	248	116	—	90
60	1034	—	—	—	—	420	221	—	—	—
70	1057	—	—	—	—	392	—	181	—	—
75	762	—	—	—	—	265	—	—	227	—
80	651	—	—	—	—	241	—	—	—	391
cos	1000	985	966	940	866	707	500	342	259	174

Schrot gross.

ε	$i = 0^0$	10	15	20	30	45	60	70	75	80
0°	1000	—	—	897	—	569	467	317	—	174
10	—	920	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	759	—	—	616	—	—	—	—
20	961	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	925	—	—	—	628	544	—	—	—	—
45	945	—	774	—	610	444	253	164	—	99
60	876	—	—	—	—	403	197	—	—	—
70	833	—	—	—	—	361	—	201	—	—
75	—	—	—	—	—	268	—	—	331	—
80	475	—	—	—	—	254	—	—	—	586
cos	1000	985	966	940	866	707	500	342	259	174

Einfluss des Azimuths der Einfallsebene und Emanationsebene auf die Lichtintensität. — Im allgemeinen kann es nicht gleichgültig sein, ob die Einfallsebene und Emanationsebene eines Lichtstrahles bei einem diffus reflectirenden Körper

dieselbe ist oder nicht, d. h. ob beide unter einem gewissen Azimuth gegeneinander geneigt sind.

Bei den Beobachtungen an Biscuit hatten die beiden Ebenen ein Azimuth von 0 und 180°, und es zeigten sich hierbei nur geringe Unterschiede für die Helligkeit in den beiden Azimuthen, und zwar in der Weise, dass für die kleineren Winkel i und ε bei 0° Azimuth die gemessene Helligkeit etwas grösser ist als für die Beobachtungen bei 180° Azimuth. Bei den grossen Winkeln i und ε jedoch übertrifft die Helligkeit bei Azimuth 180° die bei 0° Azimuth, da hier die Erscheinungen des streifenden Einfalls in Betracht zu ziehen sind. Um zu untersuchen, wie sich die Verhältnisse in anderen Ebenen gestalten, habe ich noch einige Versuche angestellt. Hierzu wurde folgender Apparat benutzt.

Auf die Alhidade eines Theodoliten wurde nach Wegnahme des Fernrohrs nebst Höhenkreis ein Brettchen befestigt und auf dasselbe die Substanz so gestellt, dass sie noch um eine Horizontalaxe gedreht werden konnte. Hierbei wurden die Winkel für die Einstellung des Horizontal- und Höhenkreises vorher mittelst sphärischer Trigonometrie berechnet. Diese Substanz, als welche ich ein Stück weissen Cartons benutzte, wurde vermittelst einer Gaslampe erleuchtet, nachdem das Licht vorher durch eine Linse parallel gemacht worden war. Als Photometer wurde ein Glan'sches Spectralphotometer benutzt, das durch Wegnahme des Prismas in ein gewöhnliches verwandelt wurde. Sowohl bei der Aufstellung als bei den Versuchen selbst wurde die nöthige Vorsicht getroffen, um Fehler zu vermeiden.

Es zeigte sich hierbei, dass das Azimuth der Einfallsebene zur Emanationsebene nicht vernachlässigt werden darf. Nachfolgende Zahlen, Mittelwerthe aus mehrfachen Einstellungen, welche auf 6 Proc. ca. genau sind, mögen die dabei vorkommenden Abweichungen zeigen:

Azimuth	Einfallswinkel	Austrittswinkel	beob. Intensität	
0°	45°	45°	100	—
90			68	—
135			100	—
0	60	60	83	100
90			57	68
135			66	79

Einige Beobachtungen an einem mit Sandstein matt polirten Marmor liessen schon durch den blossen Anblick die Abhängigkeit der Intensität vom Azimuth erkennen.

Einfluss der Farbe. — Betrachtet man die oben angegebenen Beobachtungen an Biscuit, bei welchen in den letzten drei Columnen gleich die Differenzen zwischen Beobachtung und Mittelwerth gegeben sind, und bildet man die Summe der + Differenzen, d. h. diejenigen, bei welchen die beobachtete Zahl grösser ist als das Mittel, und die Summe der — Differenzen, bei welchen sie kleiner ist, so ergibt sich:

	Roth	Grün	Blau	Gesammtsumme
Summe der + Abweichungen	+2006	+1528	+2011	+5545
Summe der — Abweichungen	—1744	—2026	—1777	—5547
Summe	+ 262	— 498	+ 234	— 2.

Die Summe der + und — Abweichungen sind einander gleich. — Bildet man aber die Summe der Abweichungen in Procenten, so ergibt sich:

	Roth	Grün	Blau	Gesammtsumme
Summe der + Abweichungen	+436	+334	+338	+1108
Summe der — Abweichungen	—420	—444	—532	—1396
Summe	+ 16	—110	—194	— 288.

Da für die Beobachtungen im Roth die + Abweichungen grösser sind, als im Grün und Blau, ebenso für die Beobachtungen im Blau die — Abweichungen am meisten vorherrschen und die Differenzen im Sinne Beobachtung minus Mittel gebildet wurden, so folgt, dass die Gesammtsumme der beobachteten Helligkeit für Roth grösser ist, als für Grün, und letztere wieder grösser als für Blau.

Fresnel[1]) fand nun, dass der Grenzwinkel, für den zu der unregelmässigen Zurückwerfung deutliche regelmässige hinzutritt, für die verschiedenen Wellenlängen verschieden ist, und zwar tritt die regelmässige Zurückwerfung für Roth früher ein, als für Gelb, Grün u. s. w. Seine eigenen Experimente und die von Hrn. Hankel[2]) bestätigten auch dies Resultat.

Aus diesem Grunde muss auch in unserem Falle die Summe der Helligkeiten des von einem unregelmässig reflectirenden

---

1) Fresnel, Oeuvres complètes **1.** p. 226. Paris 1866.

2) W. Hankel, Pogg. Ann. **100.** p. 302. 1857.

Körper zurückgeworfenen Lichtes für Roth grösser sein, als für Grün und Blau u. s. w., wie sich das auch in den Beobachtungen ausspricht. Bei den grossen Incidenz- und Emanationswinkeln ist dies deutlicher, so z. B. für $i = 80^0$ und $\varepsilon = +60^0$, $+70^0$, $+80^0$. — Bildet man noch die Summe der Abweichungen für die + Emanationen allein, so kommt:

	Roth	Grün	Blau	Gesammtsumme
Summe der + Abweichungen in Proc.	+275	+257	+213	+745
Summe der − Abweichungen in Proc.	−320	−268	−377	−965
Summe	− 45	− 11	−164	−220.

Es bleibt auch hier der Unterschied bestehen. Der starke Ueberschuss der negativen Abweichungen bei allen Farben rührt offenbar von dem starken Anwachsen der Helligkeit beim Eintritt der regelmässigen Reflexion her. Da gerade bei diesen grossen Winkeln die Aufstellungsfehler des Apparates von sehr grossem Einfluss sind, weil hier die Helligkeit des reflectirten Lichtes sich rasch ändert, so zeigen die Beobachtungen ausserdem noch, dass sie als gut bezeichnet werden dürfen, und dass die Instrumentalfehler keine grossen gewesen sind.

Es mögen hier noch einige Beobachtungen Platz finden, welche mit dem Spectralphotometer über die Intensität des reflectirten Lichtes für verschiedene Farben von verschiedenen Substanzen angestellt wurden. Die Herren H. C. Vogel und Müller[1]) haben seiner Zeit, als sie den Mond spectralphotometrisch beobachteten, zum Vergleich das reflectirte Licht einiger irdischer Substanzen benutzt. Ich habe die Beobachtungen wiederholt und noch einige an anderen Substanzen hinzugefügt. Da beide Herren[2]) auch verschiedene Färbungen auf dem Monde constatiren konnten, und es wünschenswerth ist, eine grössere Anzahl irdischer Vergleiche zu haben, so können diese Beobachtungen als Anhaltspunkte dienen.

Es mögen zunächst die Beobachtungen folgen. Die Ueberschriften geben die benutzten Substanzen; in der ersten Columne steht die Wellenlänge. Eine Stellung, nämlich für die Wellenlänge 552 $\mu\mu$, wurde als Vergleichsstellung verwendet und deren Intensität gleich 100 gesetzt.

1) H. C. Vogel, Berl. Monatsber. März 1877. p. 104 u. Oct. 1880. p. 801.

2) H. C. Vogel u. Müller, Vierteljahrsschrift d. astron. Gesellschaft. 1882. p. 230.

Wellen-länge	Himmelslicht bedeckt	Himmelslicht klar	Wellen-länge	Himmelslicht bedeckt	Himmelslicht klar	Wellen-länge	Himmelslicht bedeckt	Himmelslicht klar
666	457	457	552	100	100	485	28	24
629	321	312	533	70	—	460	22	11
598	215	251	517	55	51	439	11	6
574	152	—	500	38	—			

Wellen-länge	Conceptpapier gelbes	Conceptpapier rothes	Conceptpapier blaues	Blauer Carton	Weisses Papier	Ziegelstein	Kieselstein	Lehm	Sandstein weisslich	Schwarzer Dolerit	Sand	Ackererde	Gemisch aus Sand, Erde und Lehm	Biscuit
666	378	327	258	533	343	141	378	225	339	381	235	217	275	198
629	262	274	227	396	237	109	239	210	253	264	218	181	229	—
598	214	220	176	255	198	90	189	140	157	190	157	143	146	120
552	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
517	51	57	44	41	48	68	54	65	49	50	54	60	67	94
485	30	31	23	19	26	44	32	48	28	31	40	38	42	92
460	19	19	14	12	14	30	22	37	19	22	27	27	36	—
439	13	14	12	10	13	26	20	33	18	17	21	26	31	—

Mit Ausnahme der Beleuchtung von Biscuit wurde als Lichtquelle die Sonne benutzt und die Substanzen so gestellt, dass die Strahlen nahezu senkrecht einfielen und unter ca. 30^0 austraten. Bei Biscuit wurde Lampenbeleuchtung verwendet und hierbei Incidenz- und Emanationswinkel $= 10^0$ gesetzt.

Die Beobachtungen stimmen mit denen der oben genannten Herren gut überein. Für das Himmelslicht wäre es wünschenswerth, einmal Beobachtungen mit dem Spectralphotometer unter verschiedenen Azimuthen und Höhen anzustellen unter Berücksichtigung des Sonnenstandes, wie dies für gewöhnliches Licht zum Theil durchgeführt worden ist.[1])

Polarisation des diffus reflectirten Lichtes. — Einige hierüber angestellte Versuche an einem mit Sandstein matt geschliffenen Marmor und mattem Cartonpapier unter Anwendung einer dichroskopischen Loupe und eines Savart'schen Polarisators ergaben sowohl für Lampenlicht als für directes Sonnenlicht folgende Resultate.

Für nahe senkrechte Beleuchtung ist selbst für Emanationswinkel $> 80^0$ kaum eine Polarisation nachweisbar. Wachsen

1) Wild, Bull. de l'acad. d. St. Pétersbourg. **21.** p. 312. 1876. L. Weber, Wied. Ann. **26.** p. 374. 1885; Astron. Nachr. **118.** Nr. 2810. 1887.

dagegen die Incidenzwinkel, so hängt die Polarisation von dem Winkel ab, den die Ebene des austretenden Strahles mit dem des einfallenden bildet. Sind beide Ebenen auf derselben Seite, haben sie also ein Azimuth 0^0, so ist fast keine Polarisation vorhanden, selbst für sehr grosse Incidenz- und Emanationswinkel. Stehen jedoch beide Ebenen unter einem Azimuth von 180^0 zu einander, so tritt zunächst bei kleinen Incidenzwinkeln und grossen Emanationswinkeln schwache Polarisation auf. Für Incidenzen von $i = 60^0$ an ist bei $\varepsilon = +80^0$ die Polarisation schon sehr stark, nimmt aber mit ε ab und ist für $\varepsilon = 0^0$ verschwunden. Wächst i noch mehr bis über 80^0, so nimmt auch die Polarisation des reflectirten Lichtes zu, selbst bis $\varepsilon = 0^0$.

Stehen die beiden Ebenen der einfallenden und austretenden Strahlen unter verschiedenen Azimuthen zu einander, so treten alle Zwischenstufen zwischen den Resultaten bei Azimuth 0 und 180^0 auf. Bei allen diesen Beobachtungen schwingt der Strahl senkrecht zur Ebene, welche durch den eintretenden Strahl und durch den beobachteten gelegt werden kann. [1])

Aus diesen Beobachtungen erklärt sich auch, warum Arago[2]) und später Secchi[3]) für den Mond nachwiesen, dass besonders im ersten Viertel (und in den grauen Mondflecken) polarisirtes Licht vorhanden sei, für den Vollmond dagegen keines.

Kugel und Cylinder. — Zur Erkenntniss der physischen Beschaffenheit der Himmelskörper, besonders auch der Planeten unseres Sonnensystems, bietet die Photometrie ein unschätzbares Hülfsmittel, wie die Beobachtungen von Seidel[4]), Bond[5]), Zöllner[6]), Engelmann[7]), H. C. Vogel[8]), Müller und anderen

---

1) A. Ångström, Pogg. Ann. **90.** p. 582. 1853. De la Provostaye und Desains, Compt. rend. **33.** p. 444. 1851.

2) Arago, Compt. rend. **18.** p. 1119. 1844 u. Astronomie **1.** (2.) p. 18.

3) Secchi, Monthly Notices Astr. Soc. **20.** p. 70. 1860.

4) L. Seidel, Monumenta saecularia d. Münch. Acad. 1859.

5) G. P. Bond, Mem. of the Amer. Acad. New Ser. **8.** 1861.

6) F. Zöllner, Photometr. Unters. Leipzig 1865; Pogg. Ann. Jubelb. p. 624. 1874.

7) R. Engelmann, Ueber die Helligkeitsverhältnisse der Jupitertrabanten. Leipzig 1871.

8) H. C. Vogel, Berl. Monatsber. Oct. 1880. p. 801.

zur Genüge dargethan haben. Allein es haben sich aus den Beobachtungen auch Eigenthümlichkeiten in den Helligkeitsänderungen, hervorgerufen durch die Phasen, gezeigt, die sich nicht immer recht erklären lassen. Abgesehen von den Beobachtungen am Monde seien nur die Beobachtung Bremiker's[1]) über die Helligkeit der Venus bei Gelegenheit der Sonnenfinsterniss vom 18. Juli 1860 und die Beobachtungen Müller's[2]) an kleinen Planeten (besonders an Ceres u. a.) angeführt.

Zöllner hat für den Mond durch Rechnung gefunden, dass die Helligkeit desselben die eines Kreiscylinders von demselben Durchmesser wie der Mond, und dessen Höhe zwei Drittel dieses Durchmessers ist. Die Herren Searle[3]) und Seeliger[4]) haben allerdings nachgewiesen, dass dieses Resultat Zöllner's infolge eines Irrthums nicht richtig ist und nur zufällig die von Zöllner gefundene Formel mit den Beobachtungen harmonirt.

Lambert findet für die Helligkeit eines Planeten bei verschiedenen Phasen den Werth: $(\sin v - v \cos v)/\pi$, wo v, die Phase, der äussere Winkel am Planeten im Dreieck Erde, Planet, Sonne ist.

Die Herren Searle und Seeliger finden an Stelle der Zöllner'schen Formel für einen Cylinder mit der Phase v für die beobachtete Lichtquantität:

$$L = \frac{2}{\pi}[\sin(v-\beta) - (v-\beta)\cos(v-\beta)], \quad \text{wo } v < 2\beta,$$

und: $L = \frac{1}{\pi}[\sec\beta].[\sin v - v.\cos v - 2\beta \sin\beta \sin(v-\beta)]$,

wo $v > 2\beta$ und β der Winkel ist, den die Erhebungen mit der Mondoberfläche bilden. Searle gibt auch eine Tafel für verschiedene Werthe von β.

Da man meines Wissens bis jetzt noch nicht den Versuch angestellt hat, einmal experimentell den Einfluss der Phase — d. i. der Aussenwinkel am Dreieck Beobachter, Körper, Lichtquelle — auf die Helligkeit zu untersuchen, liess ich eine Kugel

1) C. Bremiker, Berl. Monatsber. 1860. p. 693.
2) G. Müller, Astron. Nachr. **110.** Nr. 2631; **114.** Nr. 2724.
3) A. Searle, Proc. of the Amer. Acad. 1884. p. 310.
4) H. Seeliger, Vierteljahrsschr. d. astron. Gesellsch. **21.** p. 228. 1886.

und einen Cylinder herstellen. Der Durchmesser beider betrug 1,2 cm, die Höhe des Cylinders mass 10 cm. Zur Beobachtung benutzte ich den oben (p. 869) beschriebenen Apparat und drehte hierbei den Spalt des Photometers so weit auf, dass der Oeffnungswinkel, welchen der Spalt mit den Rändern der Kugel bildete, von der Grösse war, dass alles von der Kugel auf den Spalt fallende Licht ausgenutzt wurde. Beim Cylinder wurde ungefähr 1,5—1,6 cm der Höhe verwendet. Da das Spectrum dieses reflectirten Lichtes sehr schwach war, habe ich das Prisma des Photometers weggenommen und direct beobachtet, indem die beiden Spaltbilder zur Berührung gebracht wurden, nachdem deren Farbe künstlich durch farbige Gläser gleich gemacht worden war. Durch diese Anordnung erhielt man hellere und leichter zu beobachtende Bilder. — Die Kugel, bez. der Cylinder wurde in der Mitte des Tischchens aufgestellt und durch die verschiedenen Stellungen der Beleuchtungslampe die Phasen erzeugt.

Allein es stellte sich jetzt ein anderer Uebelstand ein, der die Sicherheit eines Theiles der Beobachtungen verminderte. Wurde die Phase kleiner als 80°, so zeigte deren Spaltbild auch eine Phase, welche Eigenthümlichkeit ich trotz verschiedener Versuche nicht wegbringen konnte, und ich stellte deshalb immer auf den helleren Theil ein. Die beobachtete Curve verläuft sehr regelmässig.

Phase	Kugel		Cylinder		Phase	Kugel		Cylinder	
	A	B	A	B		A	B	A	B
160	1000	1000	1000	1000	80	202	256	365	415
150	944	898	1127	982	70	142	211	257	309
140	793	909	1024	1020	60	87	126	185	166
130	680	803	1052	987	50	69	104	97	92
120	571	695	916	899	40	51	67	68	56
110	483	600	866	801	30	40	43	44	53
100	377	458	663	655	20	52	16	26	34
90	288	378	492	507					

Unter A sind die Helligkeiten gegeben, die beide Körper reflectirten, nachdem deren Oberflächen mit Kreide weiss gemacht waren; in den Columnen B sind die Helligkeiten gegeben, die beide Körper reflectirten, nachdem deren Oberflächen

mit einer dünnen Gypsschicht bedeckt und dadurch mit starken Unregelmässigkeiten versehen waren. Die Erhöhungen betrugen mehrere Millimeter und vergrösserten den mittleren Durchmesser beider Körper um ca. 3 mm.

Auf der beigegebenen Fig. 8 sind die erhaltenen Werthe graphisch dargestellt und dazu die Curven gezeichnet, wie sie sich nach Lambert und Zöllner, bez. Searle-Seeliger ergeben. Man erkennt daraus, dass die von mir gefundenen Werthe für die Kugel B am nächsten noch durch die Lambert'sche Formel dargestellt wird. Die Beobachtungen Zöllner's am Monde dagegen geben viel kleinere Werthe.

Vergleichung zwischen Theorie und Beobachtungen. — Treffen Lichtstrahlen auf einen Körper, so können unter der Voraussetzung, dass der Körper weder fluorescirt, noch phosphorescirt oder sonst selbständig Licht aussendet, zwei Vorgänge unterschieden werden. Der eine Theil der Strahlen wird gleich an der Oberfläche reflectirt, der andere dringt in den Körper ein. Die in den Körper eindringenden Strahlen können zerfallen in solche, welche den Körper durchsetzen, solche, welche vollständig absorbirt, und solche, welche von innen heraus reflectirt werden. Wir betrachten nur die letzteren, die mit dem von der Oberfläche reflectirten Lichte uns das gesammte reflectirte Licht liefern.

Die Helligkeit eines beleuchteten gegebenen Körpers hängt von den geometrischen und physikalischen Beziehungen desselben zu dem einfallenden Lichte ab. Die dabei in Frage kommenden Momente und die Grössen, welche in die die Helligkeit bestimmenden Gleichungen in der einen oder anderen Weise eintreten, sind die folgenden:

1) der Incidenzwinkel i; 2) der Emanationswinkel ε; 3) der Winkel, den die Ebenen der einfallenden und austretenden Strahlen miteinander bilden, d. i. ihr Azimuth w; 4) das von der Oberfläche reflectirte Licht, sei es regelmässig oder diffus zurückgeworfen. Diese beiden Theile können aber getrennt behandelt werden, da das regelmässig zurückgeworfene Licht nur in ganz gewissen Richtungen auftritt, was von der mehr oder weniger körnigen Structur der Oberfläche abhängt. Wir haben es hier nur mit dem diffus reflectirten

Lichte zu thun; 5) das aus dem Innern des Körpers heraus reflectirte Licht, komme es direct oder nach mehrfachen Reflexionen oder von der Rückfläche des Körpers. Hierbei ist für die verschiedenen Substanzen der Brechungsexponent zu berücksichtigen. 6) Ferner kommt das Diffusionsvermögen der Grenzfläche des Körpers und das der im Innern desselben liegenden Theile in Betracht. Man versteht darunter die Fähigkeit, Licht zu verbreiten, die von der Feinheit des Kornes der Oberfläche der Substanzen und der inneren Structur abhängt. Die beiden Diffusionsvermögen brauchen nicht einander gleich zu sein.[1]) 7) Das jeder Substanz eigenthümliche Absorptionsvermögen, welches im allgemeinen eine Function der Wellenlänge sein wird. 8) Die Tiefe, aus der noch Licht reflectirt wird, welche von dem Absorptionsvermögen abhängt. 9) Die Polarisation des reflectirten Lichtes.[2])

Zöllner[3]) suchte die Lambert'sche Formel:

$$Q = J \,.\, \mu \frac{\cos i \,.\, \cos \varepsilon}{r^2} dp\, dq$$

zu stützen, indem er die Erscheinungen der strahlenden Wärme, wie sie durch Fourier[4]), Poisson[5]) und Melloni[6]) erforscht wurden, auf das Licht anwandte. Allein die Beobachtungen über die diffuse Reflexion konnte er so nicht erklären, sondern kommt nur zu dem Schlusse, dass die Helligkeitsänderungen, welche eine zerstreut reflectirende Oberfläche bei verschiedenen Incidenz- und Emanationswinkeln des ein- und ausstrahlenden Lichtes zeigt, ganz charakteristisch für die Natur und physikalische Beschaffenheit jener Oberfläche sein müssen.

Eine eingehende theoretische Untersuchung über die diffuse Reflexion hat neuerdings Hr. Lommel[7]) gegeben. Er stellt statt des Emanationsgesetzes von Lambert den Satz

---

1) Vgl. O. Chwolson, Bull. de l'acad. d. St. Pétersbourg. **31.** p. 213. 1886 u. A. Lallemand, Journ. de Phys. **5.** p. 329. 1876.

2) J. Violle, Compt. rend. **105.** p. 111. 1887 u. oben p. 887.

3) F. Zöllner, Phot. Unters. p. 15.

4) M. Fourier, Théorie analytique de la chaleur. Paris 1822. §. 48.

5) Poisson, Théorie mathématique de la chaleur. Paris 1855.

6) Melloni, La thermochrose. Naples 1850.

7) E. Lommel, Sitzber. d. Münch. Acad. math.-phys. Cl. p. 95. 1887.

auf, dass das von einem Volumenelement ausstrahlende Licht auf dem Wege innerhalb des strahlenden Körpers nach Maassgabe des Absorptionsgesetzes geschwächt wird. Unter dieser Voraussetzung entwickelt er für diffus reflectirende Körper von solcher Schichtdicke oder Undurchsichtigkeit, dass bis zur Rückseite desselben kein merkliches Licht vordringt, die Formel:

$$L = \frac{d\omega}{4\pi} \cdot a \cdot \frac{l}{2m} \cdot \frac{2\cos i\cos\varepsilon}{\cos i + \cos\varepsilon}\left(1 + \frac{\frac{l}{2m}}{1 - \frac{l}{2m}\varphi}\left[\cos i \log\frac{1+\cos i}{\cos i} + \cos\varepsilon\log\frac{1+\cos\varepsilon}{\cos\varepsilon}\right]\right)^{1)}.$$

Unter Berücksichtigung der Schichtdicke E findet Hr. Lommel einen viel complicirteren Ausdruck[2]), der eine Anwendung nur sehr schwer gestattet. Uebrigens gibt ein Vergleich dieser Theorie mit Beobachtungen, wie Hr. Lommel selbst zeigt, ebenso wie das Lambert'sche Gesetz, nur eine Annäherung und nicht eine vollkommene Uebereinstimmung beider.

Hr. Seeliger[3]) gelangt, von ähnlichen Ueberlegungen ausgehend wie Hr. Lommel, zu der Formel:

$$Q = \gamma \,.\, d\sigma \,.\, df \cdot \frac{\cos i \cos\varepsilon}{\mu\cos i + \cos\varepsilon},$$

wo γ eine beliebige Constante, $d\sigma$ das leuchtende, df das bestrahlte Flächenelement, μ der Absorptionscoëfficient für die ausgesandten, bez. einfallenden Lichtstrahlen, i und ε der Incidenz- und Emanationswinkel, und zwar abhängig von dem Brechungsvermögen des Körpers sind.

Hr. Seeliger will diese Formel nur für die Planeten mit dichten Atmosphären angewendet wissen und hat dieselbe mit Erfolg auf den Planeten Saturn angewendet.[4])

Eine Vergleichung aller dieser Theorien mit den Beobachtungen zeigt, dass sie dieselben nicht gut darzustellen vermögen. Auch zeigen sie, dass die Formel in Bezug auf i und ε nicht symmetrisch sein könne. Wollte man alle bei diesem Problem in Frage kommenden Momente berücksichtigen, so

---

1) Ueber die Bedeutung der einzelnen Buchstaben siehe l. c. p. 97.

2) E. Lommel, l. c. p. 115.

3) H. Seeliger, Vierteljahrschrift d. astr. Gesellsch. **21.** p. 220. 1886.

4) H. Seeliger, Abhandl. d. Münch. Acad. II. Cl. **16.** II. Abth. p. 405. 1887.

käme man zu weitläufigen Formeln mit sehr vielen Constanten, die bis jetzt noch nicht getrennt bestimmt werden können, wie die Untersuchungen von Hrn. Lommel darthun.

Es soll nun noch in Kürze gezeigt werden, inwieweit die vorhandenen Theorien das vorliegende Beobachtungsmaterial darzustellen vermögen. Einige Tabellen der Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtungen, in Procenten ausgedrückt, werden darthun, dass dies nur mangelhaft der Fall ist.

Das Lambert'sche Gesetz.

Biscuit.

ε	$i = 0^0$	10	20	30	40	50	60	70	80
0°	0	—	+ 1	+ 1	+ 8	+10	+10	+ 6	+ 3
10	—	+ 1	+ 1	+ 2	+ 3	+ 3	+ 5	+ 1	+ 5
20	+ 1	+ 3	+ 5	+ 6	0	0	+ 5	+ 6	0
30	0	− 1	+ 1	+ 2	+ 4	+ 1	+ 2	− 1	+12
40	0	− 2	− 2	0	− 2	+ 6	+ 1	+11	+12
50	+ 3	+ 1	− 1	− 2	+ 5	+ 4	+19	+ 8	+13
60	− 3	− 1	− 2	− 5	−10	+14	+19	+30	+16
70	− 9	− 18	− 9	− 9	−18	+ 2	+23	+34	+61
80	−116	−118	−105	−88	−69	−49	−31	+38	+79

Die Annahme der Proportionalität der Lichtquantitäten mit dem Cosinus gibt also ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung bei Biscuit bis ca. 70°; schlechter wird dies bei den anderen Substanzen:

ε	Marmor unpolirt				Sandstein		Gyps A		Gyps B		Schrot klein		Schrot gross	
	$i=0^0$	30	60	70	$i=0^0$	45	$i=0^0$	45	$i=0^0$	45	$i=0^0$	45	$i=0^0$	45
0°	0	− 1	− 5	0	0	+12	0	− 8	0	+ 17	0	− 4	0	− 24
20	—	—	—	—	−13	—	− 8	—	+ 8	—	+ 1	—	− 4	—
30	− 8	− 5	+12	+15	—	+ 2	—	−14	—	− 24	− 5	−19	− 8	− 30
45	−10	—	—	—	− 7	+ 5	− 2	−20	+18	− 2	− 2	−40	− 6	− 60
60	− 6	− 2	+20	+32	− 3	+10	−14	−21	−36	− 38	+ 3	−68	−14	− 75
70	−13	+ 2	+34	—	− 5	+ 3	− 3	−25	−95	−142	+ 5	−80	−20	− 96
i					$\varepsilon=0^0$	45	$\varepsilon=0^0$	45	$\varepsilon=0^0$	45	$\varepsilon=0^0$	45	$\varepsilon=0^0$	45
0°	—	—	—	—	0	− 7	0	− 2	0	+ 18	0	− 4	0	− 46
20	—	—	—	—	+ 4	—	− 4	—	+10	—	− 2	—	− 5	—
30	—	—	—	—	—	+12	—	− 6	—	− 2	—	−19	—	− 42
45	—	—	—	—	+12	+ 5	− 8	−19	+17	− 2	− 4	−40	−24	− 60
60	—	—	—	—	+11	+21	+ 3	−12	+19	− 10	+ 1	−68	− 7	− 98
70	—	—	—	—	+18	+20	+ 9	−26	− 8	+ 9	+ 1	−80	− 8	−109
80	—	—	—	—	+12	+36	+ 2	−50	− 4	+ 22	—	—	0	− 76

Man sieht daraus, dass die Abweichungen schon bei kleinen Winkeln ziemlich bedeutend sind.

Das Lommel'sche Gesetz.

i	Biscuit $\varepsilon = 0^0$	Marmor unpolirt $\varepsilon = 0^0$	Sandstein $\varepsilon = 0^0$	Gyps A $\varepsilon = 0^0$	Gyps B $\varepsilon = 0^0$	Schrot klein $\varepsilon = 0^0$	Schrot gross $\varepsilon = 0^0$
20°	− 2	− 4	+ 2	− 7	+ 8	− 4	− 8
30	− 4	− 5	—	—	—	—	—
40	− 1	−14	—	—	—	—	—
45	—	—	+12	− 7	+17	− 3	−23
50	− 5	−28	—	—	—	—	—
60	−10	−29	−10	−22	− 1	−22	−32
70	−20	−32	− 9	−20	−43	−30	−43
80	−22	−33	−22	−36	−46	−64	−40

Dabei ist die Albedo nach Lambert 0,4 angenommen worden, da wir es hier nur mit weissen Körpern zu thun haben und die wirklichen Albedo der benutzten Substanzen nicht kennen. Hierbei zeigt selbst Biscuit, das der Annahme für die Albedo 0,4 am besten entsprechen muss, keine wesentlich bessere Uebereinstimmung als das Lambert'sche Gesetz, bei den anderen Körpern weichen die Beobachtungen in noch viel höherem Grade ab.

Das Gesetz von Seeliger, der dasselbe allerdings nur auf Planeten mit dichten Atmosphären anwendet, zeigt ähnliche Abweichungen. Man erkennt dies schon aus der Bestimmung der Constanten k aus den Beobachtungen. Bildet man z. B. für Biscuit:

$$\frac{\cos i}{k \cos i + 1} : \frac{1}{1 + k} = b,$$

wo b die beobachtete Lichtquantität bedeutet, so erhält man für k:

$i =$	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$k =$	0,16	0,09	0,56	0,37	0,25	0,10	0,03.

Endlich die Annahme einer einfachen Absorption:

$$e^{-\frac{k}{\cos \varepsilon}} = q \,.\, e^{-k}$$

gibt auch nur eine Annäherung, indem zwar die Beobachtungen an Biscuit einigermassen gut dargestellt werden, ebenso die von Marmor, aber nicht die der anderen Flächen. Versuche ähnlicher Art mit anderen Formeln, wie:

$$Q = e^{-f\frac{1 - \cos i \,.\, \cos \varepsilon}{\cos i \,.\, \cos \varepsilon}}$$

gaben ebenfalls keine günstigeren Resultate, ausser wenn man für f ziemlich complicirte Functionen annahm, so z. B. bei Biscuit:

$$f = 0{,}33 \sin^4 (40 + i) + 0{,}47 \sin^2 (40 + 1) . \cos^2 (45 + \varepsilon) + 0{,}1 \cos (45 + \varepsilon) . \sin i,$$

bei Gyps A: $f = 0{,}9 . \sin^4 (50 + i)$ u. s. w.

Allein solchen willkürlichen Werthsystemen kann höchstens nur eine praktische Bedeutung beikommen.

Wie man sieht, sind alle vorhandenen Formeln so beschaffen, dass Einfalls- und Austrittswinkel miteinander vertauschbar sind, ferner ist auf das Azimuth der beiden in Betracht kommenden Ebenen zu einander keine Rücksicht genommen und zeigen auch die Vergleichungen zwischen Theorie und Beobachtungen, dass keine der aufgestellten Formeln das Phänomen der diffusen Reflexion darstellt. Nur für die Beobachtungen von Biscuit findet innerhalb gewisser Grenzen ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen statt, weshalb auch in einzelnen Fällen die Formeln zur praktischen Berechnung der Helligkeit des diffus reflectirten Lichtes angewandt werden können.

Ehe indess eine Theorie dieser Erscheinungen vollständig entwickelbar und prüfbar ist, müssen über die oben angedeuteten Punkte noch Untersuchungen angestellt werden, durch welche die miteinander verbundenen sehr verwickelten Phänomene getrennt werden.

Zum Schlusse erfülle ich noch eine angenehme Pflicht, indem ich Hrn. Director Prof. H. C. Vogel in Potsdam und Hrn. Prof. E. Wiedemann in Erlangen meinen besten Dank ausspreche. Ersterem für die ausserordentliche Bereitwilligkeit, mit der er mir nicht nur die vorhandenen Instrumente des astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam zur Verfügung stellte, sondern auch einen kostspieligen Apparat für diese Untersuchungen bauen liess, letzterem für die reichliche Unterstützung und Anregung, die er mir bei der Anstellung weiterer Versuche und bei der Bearbeitung vorliegender Arbeit angedeihen liess.

Erlangen, physikal. Institut, im Februar 1888.

X. *Ueber das Leukoskop; von Eugen Brodhun.*

(Hierzu Taf. VIII Fig. 1—3.)

Die Ergebnisse der mit dem von Hrn. Geheimrath v. Helmholtz construirten Leukoskop angestellten Untersuchungen sind rein empirisch gewonnen; ein Zusammenhang zwischen ihnen und dem Wesen unserer Farbenempfindung ist bisher nicht angegeben worden. In dem Folgenden will ich deshalb versuchen, die gefundenen Resultate aus der Natur unserer Farbenempfindung zu erklären und auf diese Weise einen tieferen Einblick in die Wirkungsweise des Instrumentes zu gewähren. Anknüpfen werde ich diesen Versuch an eine eingehende experimentelle Untersuchung der Leukoskopeinstellungen der Farbenblinden.

Ich schicke zunächst eine kurze Beschreibung des Apparates voraus, indem ich in Bezug auf Einzelheiten auf frühere ausführlichere Darstellungen[1]) verweise.

Durch das astronomische Fernrohr $L_3 L_4$ (Fig. 1) erblickt man den verticalen Spalt R mit Hülfe der Linse L_2, in deren Brennpunkt derselbe steht. Zwischen L_2 und R liegt ein Kalkspathrhomboëder S_2 mit horizontaler optischer Axe, sodass man zwei Spaltbilder aus senkrecht zu einander polarisirtem Licht sieht. Durch Verengern oder Erweitern des Spaltes kann man bewirken, dass die Bilder unmittelbar nebeneinander fallen. Zwischen L_3 und L_2 ist das um die Axe des Instrumentes drehbare Nicol'sche Prisma N mit Theilkreis angebracht; zwischen N und L_2 kann man eine rechtsdrehende Quarzplatte von beliebiger Dicke (etwa bis 25 mm) einschalten. Symmetrisch zu S_2 mit Bezug auf die Spaltebene liegt ein zweiter S_2 gleicher Kalkspath S_1[2]), hinter

---

1) A. König, Verhandl. der physik. Ges. in Berlin 1882. Nr. 2. — Wied. Ann. 17. p. 990. 1882. — Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1883. p. 20. — Diro Kitao, Zur Farbenlehre. Inauguraldiss. Göttingen 1878. — Abhandl. des Tôkiô Daigaku (Universität zu Tôkiô) 1885. N. 12.

2) Ueber den Zweck des Kalkspaths S_1 siehe die citirten Abhandlungen von A. König.

diesem ein Foucault'sches Prisma F mit Theilkreis, und weiter die Linse L_1, deren Brennpunkt in R liegt, sodass sie hier das Bild eines fernen Gegenstandes (Lichtquelle), auf den das Instrument gerichtet ist, entwirft.

Das durch den Apparat blickende Auge sieht somit zwei complementär gefärbte Spaltbilder, die Farbe hängt von der Quarzdicke und der Stellung des Nicols N, die relative Intensität von der Stellung des Prismas F ab.

Wir wollen die Erregung, die die Netzhaut erfährt, zunächst für das linke Feld in mathematischer Form [1]) ausdrücken.

Als Nullpunkt sowohl von F wie von N nehmen wir die Stellung, in der bei ausgeschaltetem Quarz jedes Prisma für sich das linke Spaltbild auslöscht. Nun stehe Prisma F auf 90^0, N auf 0^0. Ein Lichtstrahl von der Wellenlänge λ, der mit der Intensität Eins F verlassen hat, geht dann ungeschwächt durch die Kalkspathe hindurch; seine Polarisationsebene wird durch den Quarz von D mm Dicke um $D\,\varrho(\lambda)^0$ gedreht, wenn $\varrho(\lambda)^0$ den Winkel bezeichnet, um den ein Quarz von 1 mm Stärke dreht, und verlässt daher das Nicol'sche Prisma N mit der Intensität:

$$\sin^2 D\,\varrho(\lambda).$$

Wird dieses Prisma um β^0 nach rechts (in der Richtung des Uhrzeigers) gedreht, so ist die Intensität des Strahls:

$$\sin^2\{D\,\varrho(\lambda) - \beta\},$$

und wenn das zweite Nicol'sche Prisma (F) anstatt auf 90^0 auf α^0 gestellt wird, infolge der Zerlegung durch die Kalkspathe:

$$\sin^2\alpha\,\sin^2\{D\,\varrho(\lambda) - \beta\}.$$

Bezeichnen nun $R(\lambda)$, $G(\lambda)$, $V(\lambda)$ die Erregungen, welche die drei Grundempfindungen eines trichromatischen Farbensystems (nach der Young-Helmholtz'schen Theorie) durch unseren Lichtstrahl, bevor er durch die Kalkspathe, den Quarz und das Nicol N hindurchgegangen ist, erfahren haben würden, so sind diese Erregungen, nachdem er das Leukoskop passirt hat:

---

1) Ich benutze dieselben Bezeichnungen, die A. König in den citirten Abhandlungen gewählt hat.

$$R(\lambda)\sin^2\alpha\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}$$
$$G(\lambda)\sin^2\alpha\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}$$
$$V(\lambda)\sin^2\alpha\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}.$$

Nehmen wir anstatt eines homogenen einen unzerlegten Lichtstrahl, so wird diese Erregung ausgedrückt sein durch:

$$(1)\quad\left\{\begin{array}{l}\sin^2\alpha\int R(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda\\ \sin^2\alpha\int G(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda\\ \sin^2\alpha\int V(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda,\end{array}\right.$$

wo $R(\lambda)$, $G(\lambda)$, $V(\lambda)$ natürlich auch von der Art der Lichtquelle abhängen. Derselbe Lichtstrahl übt, scheinbar vom rechten Felde ausgehend, auf eine andere Stelle der Netzhaut desselben Auges eine Erregung aus, die ausgedrückt ist durch:

$$(2)\quad\left\{\begin{array}{l}\cos^2\alpha\int R(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda\\ \cos^2\alpha\int G(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda\\ \cos^2\alpha\int V(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda.\end{array}\right.$$

In den letzten sechs Ausdrücken sind drei variable Grössen: α, β, D. Bei der Construction des Apparates wurde die Erwartung gehegt[1]), man könne diese drei Grössen so bestimmen, dass die Gleichungen:

$$(3)\left\{\begin{array}{l}\sin^2\alpha\int R(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda=\cos^2\alpha\int R(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda,\\ \sin^2\alpha\int G(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda=\cos^2\alpha\int G(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda,\\ \sin^2\alpha\int V(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda=\cos^2\alpha\int V(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda\end{array}\right.$$

erfüllt sind. Es müssen dann beide Theile des Lichtstrahles gleich an Farbe und Intensität erscheinen. Die Farbe muss, da beide Felder immer complementär gefärbt sind, gleich der der Lichtquelle sein. Ist diese eine gleichförmige weisse Fläche, so müssen beide Felder weiss erscheinen. Der Name „Leukoskop" ist nach dieser Eigenschaft des Instrumentes gewählt.

Für das dichromatische Auge sind, da es nur zwei Grundempfindungen (sie seien $W(\lambda)$ und $K(\lambda)$) besitzt, auch nur zwei Gleichungen zur Herstellung der Gleichheit zu befriedigen:

1) s. H. v. Helmholtz, Verhandl. d. physik. Ges. in Berlin. 1882. Nr. 2.

$$(4)\begin{cases}\sin^2\alpha\int W(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda=\cos^2\alpha\int W(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda,\\ \sin^2\alpha\int K(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda=\cos^2\alpha\int K(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda.\end{cases}$$

Wir können also hier über die eine der drei Variablen, etwa D, beliebig verfügen, und es folgt dann, dass der Dichromat im Stande sein muss, bei jeder Quarzdicke α und β so zu bestimmen, dass er vollständige Gleichheit der Felder erhält.

Die Resultate der von A. König[1]) und von Diro Kitao[1]) mit dem Leukoskop angestellten Untersuchungen sind im wesentlichen folgende:

1. Vollständige Farbengleichheit erhält der Trichromat in keinem Falle, dagegen

2. angenäherte Gleichheit durch passende Stellung der beiden Nicol'schen Prismen bei jeder Quarzdicke von 9 mm an. Bei diesen Einstellungen, die sich mit grosser Genauigkeit ausführen lassen, ist das eine Feld etwas gelblich, das andere etwas bläulich gefärbt.

3. Die Stellung des Nicols N ist abhängig von der Farbe der benutzten Lichtquelle, und zwar wird der Winkel α um so grösser, je mehr kurzwellige Strahlen das Licht relativ enthält. Das Leukoskop ist somit sehr brauchbar zu photometrischen Untersuchungen, die sich auf die Vergleichung von Lichtquellen in Bezug auf ihre innere Zusammensetzung beziehen.

4. Der Dichromat erhält bei jeder Quarzdicke vollkommene Gleichheit beider Felder, zwar stellt (bei gleicher Quarzstärke)

5. der sogenannte Grünblinde stellt anders als der sogenannte Rothblinde ein. Der Apparat eignet sich also vorzüglich zur Diagnose der Farbenblindheit.[2])

I. Experimentelles.

Es schien von praktischem, wie theoretischem Interesse, genauer zu untersuchen, in welcher Weise die Einstel-

1) Siehe die citirten Abhandlungen.

2) Dies veranlasste A. König zur Construction des Ophthalmoleukoskops; s. A. König, Centralbl. f. prakt. Augenheilk. (red. J. Hirschberg.) Dec. 1884. Verhandl. d. physik. Ges. 1884. Nr. 11.

lungen von α und β für dieselbe Lichtquelle beim Rothblinden, wie beim Grünblinden Functionen der Quarzdicke D sind. Ich habe solche Untersuchungen auf Vorschlag von Hrn. Dr. A. König zunächst an meinem eigenen (grünblinden) Farbensystemdurchgeführt, indem ich als Lichtquelle einmal Gaslicht (Argandbrenner) und zweitens Sonnenlicht (den dicht grau bewölkten Himmel) benutzte.

Für die ersteren Einstellungen zog ich es vor, nicht das Bild der Gasflamme zu beobachten, sondern unter Herausnahme der letzten Linse L_1 den Spalt direct zu beleuchten. Auf diese Weise erhielt ich zwei gleichmässig gefärbt erscheinende Felder; fremdes Licht wurde sorgfältig ausgeschlossen. Die Quarzdicke wurde von Millimeter zu Millimeter verändert, und zwar von 1 bis 20 mm. Hier war das Einstellen schon recht schwierig und weiter fortzuschreiten kaum möglich, da bei so bedeutender Stärke des Quarzes die Felder bei keiner Stellung von β wesentliche Färbung zeigen.

Bei jeder Quarzdicke wurden zwölf Einstellungen von β und α gemacht, von β in jedem Quadranten drei. Man erkennt nämlich bei Betrachtung der Gleichungen (3) und (4) leicht, dass in jedem Quadranten von β eine Einstellung möglich ist. Denn zunächst ändern sich die Werthe nicht, wenn man α ungeändert und β um 180^0 wachsen lässt. Ferner gehen, wenn man β durch $\beta + 90^0$ und α durch $90^0 - \alpha$ ersetzt, die sinus in die cosinus und die cosinus in die sinus über, also die rechten Seiten in die linken und die linken in die rechten. Die Gleichheit bleibt mithin ungestört, aber die Lichtstrahlen, welche in dem einen Quadranten das rechte Feld aussandte, sendet in dem folgenden das linke aus, und umgekehrt. Bei den Einstellungen der Trichromaten zeigt sich dies daran, dass dasjenige Feld bläulich wird, welches vorher gelblich war, und umgekehrt.

Die folgende Tabelle gibt die Werthe α und β, die also das Mittel aus je zwölf Ablesungen sind; Fig. 2 enthält diese Resultate in Curvenform (b und B_1), indem die D als Abscissen, die α und β als Ordinaten eingetragen sind. Bei geringen Quarzdicken sind bei den Einstellungen auf Gleichheit beide Felder sehr dunkel, und zwar um so dunkler, je geringer

die Quarzdicke ist; die Werthe von β werden immer kleiner, die von α immer grösser. Als Grenze für $D = 0$ wird also vollständige Dunkelheit, ausgedrückt durch $\beta = 0^0$, $\alpha = 90^0$, anzunehmen sein. Diese Werthe geben also die Ausgangspunkte unserer Curven.

Beobachter: E. Br. (grbl.) Lichtquelle: Gaslicht (Argand).

D	α	β	D	α	β
0 mm	90,0°	0°	11 mm	41,9°	285,9°
1 „	79,9	29,9°	12 „	46,5	295,9
2 „	73,0	59,9	13 „	47,7	312,4
3 „	65,2	88,6	14 „	47,1	332,3
4 „	57,3	118,8	15 „	46,9	352,9
5 „	51,1	146,6	16 „	45,9	373,5
6 „	45,6	174,4	17 „	45,4	394,2
7 „	40,2	203,0	18 „	45,2	413,3
8 „	37,4	228,4	19 „	45,4	432,4
9 „	36,3	253,2	20 „	45,2	452,6
10 „	37,3	273,5			

Die Curven der β steigt, wie man sieht, beständig. Auffallend ist bei ihr die zweimalige Umbiegung zwischen $D = 10$ mm und $D = 12$ mm. Von $D = 0$ mm bis $D = 4$ mm verläuft sie annähernd linear, von hier bis $D = 10$ mm wird sie ein wenig concav nach der Abscissenaxe zu, von $D = 13$ mm an ist der Verlauf wieder wesentlich geradlinig. Sehr entsprechend verhält sich die Curve der α. Sie hat ebenfalls eine doppelte Einknickung zwischen $D = 10$ mm und $D = 12$ mm; von $D = 0$ mm bis $D = 9$ mm fällt sie beständig, ein wenig convex gegen die Abscissenaxe, von hier bis $D = 13$ mm steigt sie und verläuft dann annähernd parallel der Abscissenaxe bei $\alpha = 45^0$.

Die Einstellungen bei Wolkenlicht wurden an Tagen ausgeführt, an denen der Himmel sich möglichst gleichmässig grau gefärbt zeigte; sie geschahen theilweise mit Hülfe der Linse L_1, theilweise ohne dieselbe. Ein Unterschied war nicht zu constatiren. Die folgende Tabelle enthält die Zahlen für α und β, die sich bei den Quarzdicken 1 mm bis 18 mm ergaben; jede Zahl ist das Mittel aus acht Beobachtungen; es wurden in jedem Quadranten zwei Ablesungen ausgeführt. Fig. 2 (B_2) enthält die Curve für die β, diejenige

für die α wurde nicht gezeichnet, weil sie, wie auch eine Vergleichung der Tabellen ergiebt, fast vollständig mit der Curve der α für Gaslicht zusammenfällt. Man darf daraus aber keineswegs den Schluss ziehen, dass die Einstellung der α überhaupt von der Lichtquelle unabhängig ist. Ich habe dies direct durch Benutzung farbiger Gläser untersucht. Ausserdem wird es auch aus der weiter unten folgenden Discussion der Curven hervorgehen.

Beobachter: E. Br. (grbl.) Lichtquelle: Wolkenlicht.

D	α	β	D	α	β
0 mm	90,0°	0°	10,5 mm	38,3°	306,8°
1 „	78,9	32,5°	11 „	42,6	306,6
2 „	72,4	64,1	11,5 „	47,9	305,0
3 „	65,0	93,9	12 „	48,5	306,9
4 „	56,9	127,2	12,5 „	49,3	313,5
5 „	50,3	156,9	13 „	49,1	323,8
6 „	45,3	187,8	14 „	47,9	348,2
7 „	40,0	218,95	15 „	46,5	370,2
8 „	38,2	246,0	16 „	45,5	392,8
9 „	35,6	277,9	17 „	44,6	414,7
9,5 „	35,6	289,5	18 „	44,8	438,4
10 „	36,6	301,0			

Der Charakter der Curve der β ist hier, wie man erkennt, derselbe wie beim Gaslicht. Die Einknickungen bei $D = 10$ mm und $D = 12$ mm sind hier viel stärker ausgebildet, derartig dass die Curve sogar eine kurze Strecke fällt, während sie im übrigen immer ziemlich steil ansteigt. Ich habe wegen dieser besonderen Unregelmässigkeit auch die Werthe von α und β für 9,5 mm, 10,5 mm, 11,5 mm, 12,5 mm Quarzdicke bestimmt.

Zu beachten ist noch, dass die Curve der β für Sonnenlicht viel steiler als die für Gaslicht ansteigt, dass bei jeder Quarzdicke β für Wolkenlicht grösser als für Lampenlicht gefunden wird. Es stimmt dies überein mit den Einstellungen des normalen Auges.

Es war offenbar wünschenswerth, dass derartige Einstellungen, wie ich sie für das grünblinde Auge ausgeführt hatte, auch von einem Rothblinden durchgeführt wurden. Sehr erfreut war ich daher, dass ein College, der dieser

zweiten Gruppe der Dichromaten angehört, Hr. Dr. Ritter, so gütig war, sich mir für diesen Zweck zur Verfügung zu stellen.

Als Lichtquelle wurde wieder der Argandbrenner benutzt und in genau derselben Weise wie bei meinen Beobachtungen verfahren; nur die Anzahl der Gleichstellungen bei einer Quarzstärke reducirte ich wesentlich. Bei den geringeren Quarzdicken, wo die Einstellungen sehr sicher sind, wurden meist nur zwei, bei den höheren (von 10 mm an) dagegen vier Einstellungen ausgeführt.

Die folgende Tabelle und die Curven R (für β) und r (für α) in Fig. 2 geben die Resultate.

Beobachter Hr. Dr. R. (rbl.) Lichtquelle: Gaslicht (Argand).

D	α	β	D	α	β
0 mm	90°	0°	9 mm	39,4°	269,0°
1 „	80,7	30,4°	10 „	37,6	295,4
2 „	75,2	62,3	11 „	38,8	315,9
3 „	67,8	91,3	12 „	40,6	336,2
4 „	60,4	123,6	13 „	43,0	355,3
5 „	54,6	151,1	14 „	45,2	372,3
6 „	50,0	182,4	15 „	45,4	391,2
7 „	47,0	213,1	17 „	45,4	434,7
8 „	41,5	240,2	20 „	45,0	497,5

Man erkennt sofort, dass die Gestalt der Curven R und r nicht wesentlich von den mit B_1 und b bezeichneten abweicht. r zeigt genau den gleichen Typus wie b, nur ist die Einknickung schwächer und ein wenig nach den hohen Quarzstärken verschoben. Die Curve fällt, etwas convex nach der Abscissenaxe hin, bis $D = 10$ mm, steigt dann wieder und verläuft schliesslich von $D = 14$ mm ab genau wie b parallel der Abscissenaxe bei 45°. Bei der Curve R ist eine Einknickung nur sehr schwach zu constatiren (bei 13 mm); sie ist entsprechend wie bei der Curve r ein wenig nach oben verschoben.

Zu bemerken ist, dass die Curven B_1 und R vom Anfangspunkt aus divergiren, und zwar R steiler verläuft, dass also überall der Rothblinde bei gleicher Quarzdicke für β anders als der Grünblinde, und zwar einen grösseren Winkel einstellt.

Für Sonnenlicht hat Hr. Dr. Ritter keine Einstellungen auf Gleichheit gemacht.

II. Discussion.

Ich will versuchen, die experimentell gefundenen Curven zu discutiren.

Man kann einen Einblick in die Wirkungsweise des Leukoskops gewinnen durch spectrale Zerlegung des Lichts der beiden Felder. Man sieht dann bekanntlich das Spectrum durchzogen von dunklen Banden, die durch Vergrösserung des Winkels β nach dem violetten Ende hin verschoben werden, die um so zahlreicher werden, je stärker die Quarzplatte ist, und deren Abstand nach dem blauen Ende hin abnimmt. Wo die Zerlegung des linken Feldes Auslöschung zeigt, zeigt die des rechten volle Intensität, und umgekehrt. Auf diesem Wege wird aber schwerlich der Trichromat weder die Bedingungen auffassen können, die bei den Leukoskopeinstellungen für ein farbenblindes Auge zu erfüllen sind, noch die Art und Weise, wie sie erfüllt werden. Deshalb will ich einen anderen Weg einschlagen und die Discussion ausführen auf Grund der Gleichungen (3) und (4) unter Benutzung einer der für $\varrho(\lambda)$ aufgestellten Formeln und der von A. König und C. Dieterici[1]) bestimmten Intensitätsvertheilung der Elementarfarbenempfindungen im Spectrum.

In Bezug auf die Benutzung der letzteren muss ich einiges voraufschicken. Die Werthe $R(\lambda)$, $G(\lambda)$, $V(\lambda)$, $W(\lambda)$, $K(\lambda)$ in den Formeln (3) und (4) bezeichnen natürlich die theoretischen Grundempfindungen und nicht die Elementarempfindungen. Die letzteren können unter der Annahme, dass die Gesetze von der Farbenmischung Giltigkeit haben (und unter dieser Annnahme sind die Elementarfarbencurven überhaupt bestimmt), noch nicht näher bekannte lineare homogene Functionen der ersteren seien. Die Gleichungen (3) und (4) lassen indessen sofort erkennen, dass sie ebenso wie für die Grundempfindungen für lineare homogene Functionen derselben, also auch für die Elementarempfindungen erfüllt sein müssen. Wir können also hier auch die letzteren unter den Zeichen $R(\lambda)$, $G(\lambda)$, $V(\lambda)$, $W(\lambda)$, $K(\lambda)$ verstehen. Um-

1) Sitzungsber. d. Berl. Akad. vom 29. Jnli 1886.

gekehrt folgt daraus, dass man auch mit dem Leukoskop keine Schlüsse auf die Grundempfindungen machen kann.

Ferner: Die Regeln der Farbenmischung sind mindestens für das farbenblinde Auge (wie ich später ausführlich nachweisen werde)[1]) nur bei höheren Intensitäten einigermassen richtig. Bevor wir also die Farbencurven anwenden, müssen wir uns überzeugen, dass sie einen für unseren Zweck ausreichenden Grad von Genauigkeit besitzen. Ich habe deshalb für das grünblinde Auge und Gaslicht (indem ich $\int W(\lambda)\,d\lambda = \int K(\lambda)\,d\lambda = 1000$ setzte) die vier einzelnen Ausdrücke der Gleichungen (4), die ja sämmtlich gleichen Werth haben müssen, für verschiedene Quarzdicken berechnet. Die folgende Tabelle gibt die Resultate; hinter jeder Zahl steht die Abweichung vom Mittel aus den vier für eine Quarzdicke gefundenen Werthen. In der Ueberschrift der Colonnen ist abgekürzt: $D\varrho(\lambda) - \beta = P$.

D	$\sin^2\alpha\int W(\lambda)\sin^2 P\,d\lambda$	Abweichung vom Mittel	$\cos^2\alpha\int W(\lambda)\cos^2 P\,d\lambda$	Abweichung vom Mittel
3 mm	147	5%	144	2%
5 "	247	5 "	233	1 "
10 "	237	3 "	222	3 "
15 "	258	4 "	239	3 "

D	$\sin^2\alpha\int K(\lambda)\sin^2 P\,d\lambda$	Abweichung vom Mittel	$\cos^2\alpha\int K(\lambda)\cos^2 P\,d\lambda$	Abweichung vom Mittel
3 mm	118	16%	150	7%
5 "	203	14 "	259	12 "
10 "	230	0 "	232	1 "
15 "	238	4 "	255	3 "

Die Mittelwerthe sind für:

D =	3	5	10	15 mm
	140	235	230	248.

Mit der Uebereinstimmung der aus der W-Curve sich ergebenden Zahlen wird man zufrieden sein können, wenn man die bedeutende Anzahl der möglichen Fehlerquellen in Betracht zieht. Sieht man ganz ab von den Fehlern, die im Apparat selbst stecken können (Fehler der Theilungen, des Quarzcompensators), so sind die Beobachtungen von α, von β, die Nullpunktbestimmungen der Nicols, ferner

1) Vgl. A. König, Sitzungsber. d. Berl. Acad. vom 31. März 1887.

die Bestimmungen der Quarzstärke mit einem gewissen Fehler behaftet. Schiebt man alle diese Fehler auf die Beobachtungen von α, so ergibt sich für:

$D =$ 3 mm ein Fehler von 0^0 15′
$D =$ 5 „ „ „ „ 0 48
$D =$ 10 „ „ „ „ 0 54
$D =$ 15 „ „ „ „ 0 57;

die Abweichung erreicht also in keinem Falle einen Grad. Die *W*-Curve wird man mithin für hinreichend sicher erachten müssen.

Weniger erfreulich sind die aus der *K*-Curve gewonnenen Werthe. Rechnet man auch hier alle möglichen Fehler der Beobachtung von α zu, so findet man aus der Rechnung für:

$D =$ 3 mm einen Fehler von 2^0 32′
$D =$ 5 „ „ „ „ 3 22
$D =$ 10 „ „ „ „ 0 6
$D =$ 15 „ „ „ „ 1 0.

Die Abweichungen, die sich für die beiden ersten Quarzstärken ergeben, sind nun offenbar zu gross, als dass sie ganz den Leukoskopbeobachtungen zugeschoben werden könnten, indessen kann auch hier die Uebereinstimmung für unseren Zweck als ausreichend bezeichnet werden, da wir hier ja nicht eigentlich mit den Farbencurven rechnen, sondern sie nur benutzen wollen, um uns die Wirkungsweise des Leukoskops zu veranschaulichen.

Die Werthe der Intensitätsvertheilung der Elementarfarbenempfindungen für das Interferenzgaslichtspectrum sind für das grünblinde Auge:

λ	W	K	λ	W	K
720 $\mu\mu$	0,140	—	545 $\mu\mu$	4,833	0,884
700 „	0,423	—	535 „	3,610	—
685 „	0,789	—	530 „	—	1,732
670 „	1,477	—	515 „	1,630	3,552
660 „	2,381	—	500 „	0,659	5,903
640 „	5,176	—	487 „	0,264	9,780
620 „	8,586	0,071	475 „	0,103	14,023
605 „	9,814	0,348	465 „	0,032	14,410
590 „	9,553	0,532	450 „	—	11,879
575 „	8,207	0,520	438 „	—	7,358
560 „	6,527	0,647			

wo wieder die Einheiten von K und W so bestimmt sind, dass $\int W(\lambda)\,d\lambda = \int K(\lambda)\,d\lambda = 1000$ ist. In Fig. 3 ist dasselbe in Curvenform eingetragen (die Maxima sind mit W und K bezeichnet).

Für die Berechnung von $\varrho(\lambda)$ benutzte ich die von Soret und Sarasin[1]) angegebene Formel:

$$\varrho(\lambda) = \frac{B}{\lambda^2 10^6} + \frac{C}{\lambda^4 10^{12}}, \quad \text{worin } B = 7{,}111\,540, \quad C = 0{,}148\,061$$

ist, wenn man λ in $\mu\mu = 10^{-6}$ mm ausdrückt.

Die folgende Seite enthält eine Tabelle, in der die Werthe für $\varrho(\lambda)$ für jede dritte Wellenlänge innerhalb des sichtbaren Theiles des Spectrums angegeben sind.

Wir wollen die Discussion anknüpfen an die für das grünblinde Auge bei Gaslicht gefundenen Curven B_1 und b.

Die Formeln (4) können wir schreiben, indem wir für $\sin^2\alpha$ einführen $1 - \cos^2\alpha$:

$$\int W(\lambda) \sin^2\{D\varrho(\lambda) - \beta\}\,d\lambda = \cos^2\alpha \int W(\lambda)\,d\lambda$$

$$\int K(\lambda) \sin^2\{D\varrho(\lambda) - \beta\}\,d\lambda = \cos^2\alpha \int K(\lambda(\,d\lambda,$$

oder dafür:

$$(5) \quad \frac{\int W(\lambda) \sin^2\{D\varrho(\lambda) - \beta\}\,d\lambda}{\int W(\lambda)\,d\lambda} = \frac{\int K(\lambda) \sin^2\{D\varrho(\lambda) - \beta\}\,d\lambda}{\int K(\lambda)\,d\lambda} = \cos^2\alpha.$$

Da:

$$(6) \qquad \int W(\lambda)\,d\lambda = \int K(\lambda)\,d\lambda (= 1000)$$

gesetzt ist, so haben wir:

$$(7) \quad \int W(\lambda) \sin^2\{D\varrho(\lambda) - \beta\}\,d\lambda = \int K(\lambda) \sin^2\{D\varrho(\lambda) - \beta\}\,d\lambda.$$

Hierdurch wird ausgedrückt, dass im linken Felde die Erregung W gleich der Erregung K, d. h. dass das linke Feld weiss (und zwar hier in dem Weiss des Lampenlichtes) gefärbt ist. Da wir wissen (oder indem wir (6) minus (7) bilden, aus der Gleichung ersehen), dass dann stets auch das rechte Feld weisse Farbe zeigt, so genügt es für die Discussion der Curve β, die letzte Gleichung zu betrachten. Dem Verschwinden des sinus entspricht bei der spectralen Zerlegung die vollständige Auslöschung durch das Nicol'sche Prisma N, dem Werth 1 des sinus entsprechen die Stellen, wo das Licht sich ungeschwächt zeigt.

1) J. L. Soret u. E. Sarasin, Compt. rend. 83. p. 318. 1876.

Tabelle für $\varrho(l)$.

λ	$\varrho(l)$	λ	$\varrho(l)$	λ	$\varrho(l)$	λ	$\varrho(l)$
740 $\mu\mu$	13,48°	650 $\mu\mu$	17,66°	560 $\mu\mu$	24,19°	470 $\mu\mu$	35,22°
737 „	13,59	647 „	17,83	557 „	24,46	467 „	35,72
734 „	13,71	644 „	18,01	554 „	24,74	464 „	36,22
731 „	13,83	641 „	18,19	551 „	25,03	461 „	36,74
728 „	13,95	638 „	18,36	548 „	25,32	458 „	37,26
725 „	14,07	635 „	18,55	545 „	25,62	455 „	37,80
722 „	14,18	632 „	18,73	542 „	25,92	452 „	38,38
719 „	14,31	629 „	18,92	539 „	26,23	449 „	38,91
716 „	14,43	626 „	19,11	536 „	26,54	446 „	39,49
713 „	14,56	623 „	19,30	533 „	26,86	443 „	40,08
710 „	14,69	620 „	19,50	530 „	27,20	440 „	40,68
707 „	14,82	617 „	19,70	527 „	27,53	437 „	41,30
704 „	14,95	614 „	19,90	524 „	27,86	434 „	41,93
701 „	15,08	611 „	20,11	521 „	28,21	431 „	42,57
698 „	15,22	608 „	20,32	518 „	28,56	428 „	43,23
695 „	15,35	605 „	20,53	515 „	28,91	425 „	43,91
692 „	15,50	602 „	20,75	512 „	29,28	422 „	44,60
689 „	15,64	599 „	20,97	509 „	29,66	419 „	45,31
686 „	15,78	596 „	21,19	506 „	30,03	416 „	46,03
683 „	15,92	593 „	21,42	503 „	30,42	413 „	46,78
680 „	16,07	590 „	21,65	500 „	30,82	410 „	47,55
677 „	16,22	587 „	21,89	497 „	31,22	407 „	48,33
674 „	16,38	584 „	22,12	494 „	31,63	404 „	49,13
671 „	16,53	581 „	22,37	491 „	32,05	401 „	49,96
668 „	16,68	578 „	22,62	488 „	32,47	398 „	50,80
665 „	16,84	575 „	22,87	485 „	32,91	395 „	51,66
662 „	17,00	572 „	23,12	482 „	33,35	392 „	52,55
659 „	17,15	569 „	23,38	479 „	33,80	389 „	53,47
656 „	17,33	566 „	23,64	476 „	34,27	386 „	54,40
653 „	17,49	563 „	23,91	473 „	34,74	383 „	55,36
						380 „	56,35

In Fig. 3 sind auf der Abscissenaxe die λ (in $\mu\mu$), als Ordinaten erstens die Werthe von W und K und zweitens (im zehnfachen Maassstabe, so dass 1 = 50 mm ist), die von $\sin^2\{D\varrho(\lambda) - \beta\}$ für verschiedene Quarzdicken eingetragen (für $D = 3$, 5, 10, 15 mm).

Für $D = 1$ mm liegt $D\varrho(\lambda)$ zwischen 13,5 und 50°; es kann also der sinus nur einmal 0 werden für einen Werth von β, der zwischen 13,5 und 50° liegt. Wenn nun durch Multiplication mit $\sin^2(D\varrho(\lambda) - \beta)$ die Ordinaten der Curven W und K so verkleinert werden sollen, dass gleiche Flächenstärken übrig bleiben, so ist es klar, dass das Minimum der $\sin^2$-Curve in der Nähe des Schnittpunktes beider Curven (des neutralen Punktes) liegen muss. In der

Tbat findet es sich nach der Einstellung bei der Wellenlänge 507 $\mu\mu$. Der neutrale Punkt für Gaslicht liegt etwa bei $\lambda = 520\ \mu\mu$. Dass das Minimum der $\sin^2$-Curve weiter nach dem blauen Ende des Spectrums hin liegt, rührt von dem sehr schnellen Anwachsen der Werthe von $\varrho(\lambda)$ an diesem Ende her.

Anfangs verläuft die Curve B_1 annähernd linear, also β/D behält annähernd denselben Werth. Das heisst nichts anderes als: mit veränderter Quarzdicke muss β so verschoben werden, dass das Minimum der $\sin^2$-Curve an der alten Stelle bleibt. Es ist dies ja auch leicht ersichtlich, da zunächst durch Verstärkung der Quarzplatte nichts weiter geschieht, als dass alle Ordinaten der $\sin^2$-Curve wachsen. Die Flächen:

$$\int W(\lambda) \sin^2 \left(D\varrho(\lambda) - \beta\right) d\lambda \text{ und } \int K(\lambda) \sin^2 \left(D\varrho(\lambda) - \beta\right) d\lambda$$

werden mithin grösser, bleiben aber gleich.

Eine geringe Aenderung im Verlauf der Curve tritt dadurch ein, dass zwischen 4 und 5 mm Quarzdicke rechts ein Maximum der $\sin^2$-Curve in den sichtbaren Theil des Spectrums tritt. (Für $D = 5$ mm liegt ein Maximum bei $\lambda = 411\ \mu\mu$, während am linken Ende bei $\lambda = 740\ \mu\mu$ der Winkel $D\varrho(\lambda) - \beta$ erst 79^0 ist.) Nehmen wir nun an, wir verstärken den Quarz und verschieben dabei β immer so, dass das Minimum an der alten Stelle bleibt, so wachsen zwar auf der linken Seite die Werthe von $\sin^2(D\varrho(\lambda) - \beta)$ überall weiter, auf der rechten aber nur bis zum Maximum und werden jenseits desselben kleiner. Es ist klar, dass sich hierdurch die Fläche der $W(\lambda)$ mehr als die der $K(\lambda)$ vergrössert, und dass, um die Gleichheit wieder herzustellen, die $\sin^2$-Curve nach links verschoben werden muss. Diese allmähliche Verschiebung des Minimums nach links, die naturgemäss mit der Quarzdicke, d. h. je näher das Maximum dem Minimum kommt, zunimmt, charakterisirt den Verlauf der Curve der β bis zu $D = 10$ mm. Es wird dann β/D, welcher Werth den Ort des Minimums angibt, mit wachsender Quarz dicke kleiner; die Curve weicht von den Geraden nach der Abscissenaxe hin ab. Für:

$D = 4$ mm ist $\frac{\beta}{D} = 29.7^0$, das Minimum ist also bei $\lambda = 509\,\mu\mu$,

$D = 7$ „ „ $\frac{\beta}{D} = 29.0^0$, „ „ „ „ „ $\lambda = 514\,\mu\mu$,

$D = 9$ „ „ $\frac{\beta}{D} = 28.1^0$, „ „ „ „ „ $\lambda = 522\,\mu\mu$,

$D = 10$ „ „ $\frac{\beta}{D} = 27.4^0$, „ „ „ „ „ $\lambda = 529\,\mu\mu$.

Betrachten wir bei dieser letzten Einstellung die $\sin^2$-Curve genauer: Wir finden dann ausser dem schon erwähnten Minimum bei $\lambda = 529\,\mu\mu$ noch ein zweites bei $\lambda = 419\,\mu\mu$. Zwischen beiden liegt ein Maximum bei $\lambda = 463\,\mu\mu$, ferner ein anderes am rothen Ende bei $\lambda = 638\,\mu\mu$; das erstere liegt also dicht hinter dem Maximum der *K*-Curve.

Denken wir uns wieder den Quarz allmählich verstärkt und dabei das bisher betrachtete (erste) Minimum an der alten Stelle gehalten oder entsprechend dem bisherigen Verlauf der Curve ein wenig nach links verschoben, so wird das rechte Maximum den Gipfel der *K*-Curve überschreiten. Es tritt nun offenbar bei der Verschiebung der $\sin^2$-Curve nach links nicht nur eine Verkleinerung der *W*-Erregung, sondern auch eine solche der *K*-Erregung ein, und es folgt, dass nun diese Verschiebung eine sehr viel stärkere sein muss, bis dadurch, dass die erstere Erregung schneller als die zweite abnimmt, wieder Flächengleichheit erreicht ist. Auf diese Weise entsteht die Einknickung der β-Curve zwischen 10 und 12 mm Quarzdicke. Das erste Minimum liegt:

für $D = 10$ mm, da $\frac{\beta}{D} = 27.4^0$, bei $\lambda = 529\,\mu\mu$,

„ $D = 11$ „ , „ $\frac{\beta}{D} = 26.0^0$, „ $\lambda = 541\,\mu\mu$,

„ $D = 12$ „ , „ $\frac{\beta}{D} = 24.7^0$, „ $\lambda = 555\,\mu\mu$.

Sehen wir nun schliesslich zu, auf welche Weise das letzte geradlinige Stück der β-Curve charakterisirt ist (von $D = 13$ mm bis $D = 20$ mm). Bei $D = 13$ mm haben wir in der $\sin^2$-Curve:

Maxima bei λ =	658	500	422	
Minima bei λ =		562	455	(395);

bei $D = 20$ mm:

Maxima bei λ =	642		540		470		424	
Minima bei λ =		578		494		440		402.

Im Bereiche der K-Curve sehen wir bei der ersteren Quarzstärke zwei, bei der letzteren drei Maxima. Wir sind offenbar mit 13 mm zu einer Grenze gelangt, wo die Grösse der K-Erregung nach dem Durchgang durch Quarz und Nicol durch eine Verschiebung der Streifen nicht mehr wesentlich beeinflusst wird. Je näher ein Maximum dem Gipfel der K-Curve kommt, um so mehr rückt das vorhergehende aus dem Bereiche der Curve heraus, und wenn jenes Maximum den Gipfel überschritten hat, so ist ein anderes nachgerückt. Annähernd wird also in allen Fällen durch Quarz und Nicol die Hälfte der K-Erregung ausgelöscht werden.

Im Bereiche der W-Curve liegen die Streifen noch nicht so dicht. Dass der ausgelöschte Theil der W-Erregung gleich dem der K-Erregung werde, wird wesentlich bewirkt durch passende Lage des ersten Maximums und des ersten Minimums. Wir sehen, dass diese bei 13 wie bei 20 mm Quarzstärke zu beiden Seiten des Gipfels der W-Curve liegen. Da bei wachsender Quarzdicke, wenn das erste Minimum an seiner Stelle bliebe, das erste Maximum dem Gipfel der W-Curve zu nahe kommen, der nicht vernichtete Theil der W-Erregung also zu gross werden würde (grösser als $\frac{1}{2}\int K(\lambda)\,d\lambda$), so muss das erste Minimum langsam dem Gipfel näher, also nach links rücken. Dass diese Verschiebung eine gleichmässige, der Veränderung der Quarzdicke proportionale ist, drückt die Geradlinigkeit des letzten Theiles der β-Curve aus, dass sie überhaupt vorhanden ist, zeigt sich daran, dass jenes Curvenstück weniger steil ist als die Gerade, welche den Coordinatenanfang mit dem Curvenpunkt für $D = 13$ mm verbindet.

Man erkennt, dass man bei weiterer Verstärkung des Quarzes schliesslich dahin kommen muss, dass auch die W-Erregung bei jeder Lage der $\sin^2$-Curven, also bei jeder Stellung des ersten Nicols halbirt wird. Dann ist für jedes β die Gleichung (7) erfüllt, es findet immer Gleichheit statt, eine Einstellung ist also unmöglich.

Die Discussion der Curve der α ist nach dem Gesagten mit Hülfe der Gl. (5) sehr leicht. Nach dieser muss das Verhältniss der nach dem Durchgang durch Quarz und Nicol N übrig bleibenden Erregung zur ganzen Erregung gleich sein $\cos^2\alpha$. Für $D = 0$ wird alles ausgelöscht; also ist $\alpha = 90^0$. Mit wachsendem D wird der nicht ausgelöschte Theil grösser; also wird α kleiner. Dies Fallen der α-Curve wird nur dauern bis $D = 10$ mm, denn hier werden, wie wir sahen, dadurch dass ein Maximum der $\sin^2$-Curve das der K-Curve überschreitet, die Elementarerregungen wieder kleiner; die Curve der α steigt also wieder. Schliesslich muss im letzten Theile, wo nach dem früheren beide Erregungen zur Hälfte ausgelöscht werden, überall $\alpha = 45^0$ sein.

III. Folgerungen.

Es würde zu weit führen und kaum hinreichend von Interesse sein, die Discussion auch für die vier übrigen Leukoskopcurven durchzuführen, da ja die β-Curven und die α-Curven unter sich sämmtlich den gleichen Charakter haben; ich ziehe deshalb vor, jetzt einige allgemeinere Folgerungen an die experimentell gefundenen Curven und die Discussion zu knüpfen.

1) Dass für dasselbe Auge die β-Curve für Wolkenlicht steiler als die für Lampenlicht verläuft, ist leicht erklärt.

Das Spectrum des Sonnenlichtes unterscheidet sich von dem des Lampenlichtes namentlich durch das bedeutend stärkere Auftreten der kurzwelligen Lichtstrahlen. Die Maxima der Elementarfarbencurven rücken mithin nach dem blauen Ende des Spectrums fort, ebenso ihr Schnittpunkt. Denkt man sich nun die vorstehend gegebene Discussion der β-Curve auf so verschobene Farbencurven angewandt, so folgt, dass bei jeder Quarzdicke auch die $\sin^2$-Curve nach dem blauen Ende des Spectrums hin verschoben werden muss. Wir wissen aber, dass β die Lage dieser Curve angibt und dass es um so grösser ist, je weiter die $\sin^2$-Cure nach rechts verschoben wird. Man wird also allgemein sagen können, dass bei derselben Quarzdicke der Winkel β um so grösser

eingestellt werden muss, je mehr kurzwellige Strahlen die Lichtquelle verhältnissmässig enthält.

Wenn die Elementarempfindungscurven für verschiedene Lichtquellen sich wesentlich nur durch ihre Lage, nicht durch ihre Gestalt unterscheiden, so kann die Grösse der Quotienten:

$$\frac{\int W(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda}{\int W(\lambda)\,d\lambda} \quad \text{und} \quad \frac{\int K(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda}{\int K(\lambda)\,d\lambda}$$

(das Verhältniss des nicht ausgelöschten Theiles der Erregung zur Gesammterregung) bei jeder einzelnen Quarzdicke für alle Lichtquellen recht wohl die gleiche sein. Hieraus erklärt sich die Uebereinstimmung der Curven der α für Wolken- und Lampenlicht. Wenn die Elementarfarbencurven ihre Form vollständig verändern (wie es bei Anwendung farbiger Gläser geschehen kann), so wird dies im allgemeinen nicht der Fall sein können.

2) Die Farbencurven des Rothblinden unterscheiden sich von denen des Grünblinden dadurch, dass die Masse der W-Erregung des ersteren weiter nach dem blauen Ende liegt, als bei dem letzteren; die K-Curven zeigen dagegen keinen Unterschied. Vergegenwärtigen wir uns wieder das bei der Discussion der Curve B_1 Auseinandergesetzte, so erkennen wir ohne weiteres, dass bei jeder Einstellung des Grünblinden für den Rothblinden die K-Erregung denselben, die W-Erregung aber einen kleineren Werth hat. Um Gleichheit beider Erregungen herzustellen, wird also der Rothblinde jedesmal die $\sin^2$-Curve ein wenig nach dem blauen Ende hin verschieben, d. h. β vergrössern müssen. Es wird sich also in der That durch Leukoskopeinstellungen die Frage einfachst entscheiden lassen, ob zwei streng getrennte Classen von Farbenblinden, die sich in der angegebenen Art unterscheiden, bestehen. Uebergänge von einer Classe zur anderen würden sich durch mittlere Einstellungen von β zu erkennen geben.

3) Werfen wir nun einen Blick auf die Leukoskopeinstellungen von Trichromaten.

Von A. König und C. Dieterici[1]) ist nachgewiesen worden, dass sich durch Superposition der Elementarempfindungs-

1) a. a. O.

curven der beiden Classen der Dichromaten die drei Curven des Trichromaten bilden lassen. Wir können mithin die bei Einstellung auf Farbengleichheit durch Trichromaten geforderten Gleichungen (3) durch die folgenden:

$$(8)\begin{cases}\sin^2\alpha\int W_1(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda=\cos^2\alpha\int W_1(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda.\\ \sin^2\alpha\int W_2(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda=\cos^2\alpha\int W_2(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda.\\ \sin^2\alpha\int K\;(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda=\cos^2\alpha\int K\;(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}d\lambda\end{cases}$$

ersetzen, wo sich W_1 auf das grünblinde, W_2 auf das rothblinde Auge bezieht. Die Curve B_1 gibt nun an, wann (speciell bei Lampenlicht) die erste und dritte, die Curve R, wann die zweite und dritte Gleichung erfüllt sind. Alle drei Gleichungen können nur für Schnittpunkte beider Curven befriedigt sein. Da solche (ausser dem Coordinatenanfang) nicht existiren, so folgt, dass für den Trichromaten bei keiner Quarzdicke, solange überhaupt noch Färbung stattfindet, Farbengleichheit vorhanden sein kann. Man kann dasselbe auch so ausdrücken: Die Erfahrung hat gelehrt, dass zwei Farben, die der Normalsichtige gleich sieht, auch sowohl dem Rothblinden wie dem Grünblinden gleich erscheinen (abgesehen von geringen Unterschieden infolge von individuellen Verschiedenheiten, wie sie sogar für die beiden Augen desselben Beobachters vorkommen können); wo also der erstere Farbengleichheit sehen soll, müssen auch die letzteren gemeinsam Farbengleichheit sehen. Nun stellt aber, wie wir erwiesen haben, der Rothblinde immer anders als der Grünblinde Farbengleichheit ein, also kann auch der Normalsichtige nie eine solche erhalten.

4) Auf welche Weise werden die Einstellungen der Trichromaten auf möglichste Gleichheit charakterisirt sein? A. König gibt als Kriterium an, „dass man bei einem bestimmten Werthe von β nicht mehr zu entscheiden vermag, welches der beiden Felder einen röthlicheren Ton besitzt“[1]) (wie bei den Farbenblinden nicht ein Feld „gelblicher“ als das andere sein darf). Hieraus folgt, dass bei der von Trichromaten für das linke Feld zu erfüllenden, der Gleichung (5) für Farbenblinde entsprechenden Doppelgleichung:

---

1) A. König, Wied. Ann. **17.** p. 999. 1882.

$$\frac{\int R(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda}{\int R(\lambda)\,d\lambda} = \frac{\int G(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda}{\int G(\lambda)\,d\lambda}$$

$$= \frac{\int V(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda}{\int V(\lambda)\,d\lambda}$$

bei der Einstellung nur der erste Theil berücksichtigt wird. Denn wenn für die linke Seite des Gesichtsfeldes:

$$\frac{\int R(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda}{\int R(\lambda)\,d\lambda} \lesseqgtr \frac{\int G(\lambda)\sin^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda}{\int G(\lambda)\,d\lambda}$$

ist, so ist für die andere:

$$\frac{\int R(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda}{\int R(\lambda)\,d\lambda} \gtreqless \frac{\int G(\lambda)\cos^2\{D\varrho(\lambda)-\beta\}\,d\lambda}{\int G(\lambda)\,d\lambda}$$

in einem von beiden Feldern überwiegt; also die Rothempfindung.

Ist Gleichheit der beiden Ausdrücke hergestellt, so ist die Nüance des einen Feldes (desjenigen, wo die V-Erregung kleiner ist als die R-Erregung und G-Erregung) gegeben durch die Wellenlänge des Schnittpunktes der R-Curve und G-Curve für diese Lichtquelle (bei Gleichheit der von den Curven und der Abscissenaxe eingeschlossenen Flächen). Ist die betrachtete Lichtquelle weisses (Sonnen-) Licht, so ist also die Nüance des einen Feldes rein gelblich; die des anderen, da sie complementär sein muss, bläulich.

Man wird nun auch leicht angeben können, welche Lage bei solcher Einstellung die dunklen Streifen bei der spectralen Zerlegung, die Minima der $\sin^2$-Curve haben müssen.

Wir haben hier — wir wollen Sonnenlicht als Lichtquelle annehmen — zwei Empfindungscurven, deren Maxima sehr nahe bei einander liegen, und die sich ungefähr bei $\lambda = 570\ \mu\mu$ schneiden, und es ist daher nach dem Früheren klar, dass in dieser Gegend das erste Minimum liegen muss, denn in dem vorderen Theile des Spectrums, wo die Hauptmassen der beiden in Betracht kommenden Erregungen liegen, hängt die Grösse der Auslöschung auch bei grossen Quarzdicken fast nur von der Lage des ersten, bei der früheren Discussion stets betrachteten Minimums der $\sin^2$-Curve ab. Diese Ueberlegung stimmt in der That mit den von

A. König angegebenen Zahlen.[1]) Nach ihm ist für Sonnenlicht bei:

$$D = 10 \text{ mm} \quad \beta = 230{,}5^\circ$$
$$D = 15 \text{ mm} \quad \beta = 342{,}9$$
$$D = 20 \text{ mm} \quad \beta = 450{,}5 \ .$$

Dem entspricht als Lage des ersten Minimums bei:

$$D = 10 \text{ mm} \quad \lambda = 573 \ \mu\mu$$
$$D = 15 \text{ mm} \quad \lambda = 575 \ \text{,,}$$
$$D = 20 \text{ mm} \quad \lambda = 579 \ \text{,,} \ .$$

Der Normalsichtige stellt also den ersten dunklen Streifen viel weiter links, d. h. er gibt β einen sehr viel kleineren Werth als der Farbenblinde. In Fig. 2 sind zur Vergleichung die β-Curven für Sonnen- und Gaslicht (K_2 und K_1) punktirt eingetragen.

Wenn nun der Trichromat nur zwei der drei zu erfüllenden Gleichungen befriedigt, muss er seine Einstellung ebenfalls bei jeder Quarzdicke ausführen können. Dies ist in der That der Fall, aber bei den niedrigen Quarzstärken ist im linken Felde die Grösse der V-Erregung so viel grösser als die R-Erregung und G-Erregung, dass hier absolut gelbe, im rechten Felde blaue Färbung eintritt; hier ist also auch von einer annähernden Farbengleichheit keine Rede. Mit (von 0 mm an) wachsender Quarzdicke nehmen im linken Felde alle drei Erregungen so lange zu, bis das dem betrachteten Minimum folgende Maximum der $\sin^2$-Curve den Gipfel der V-Erregung überschritten hat. Dies tritt ungefähr bei $D = 6$ mm ein. Von hier an wachsen die R-Erregung und G-Erregung weiter, während die V-Erregung fällt; jetzt zeigt sich also eine allmähliche Entfärbung. Bei 10 mm Quarzdicke, wo die Entfärbung so gross geworden ist, dass das normale Auge eine annähernde Farbengleichheit constatiren kann, liegt ein Maximum bei $\lambda = 491 \ \mu\mu$ das folgende Minimum bei $\lambda = 438 \ \mu\mu$.

Dass auch der Trichromat für β einen um so grösseren Winkel einstellt, je mehr kurzwellige Strahlen die Lichtquelle relativ enthält, erklärt sich genau wie beim Dichromaten

1) A. König, Wied. Ann. 17. p. 1003. 1882.

dadurch, dass dem Ueberwiegen der kurzwelligen Strahlen ein Verschieben der Maxima der Empfindungscurven nach rechts entspricht. Das erste Minimum der $\sin^2$-Curve muss also ebenfalls nach rechts verschoben, d. h. β vergrössert werden.

5) Schliesslich sei hervorgehoben, dass nach dem Gesagten das Leukoskop auch für die Erkennung etwa vorhandener Violettblindheit ausserordentlich dienlich ist. Nach der Young-Helmholtz'schen Theorie müssten sich die Farbencurven des Violettblinden durch Superposition der R- und G-Curve des Normalen darstellen lassen. Da diese beiden Curven bei den Leukoskopeinstellungen des Normalen allein in Betracht kommen, so müsste der Violettblinde ebenso wie der Normale einstellen mit dem Unterschied, dass der letztere bei seinen Einstellungen vollständige Gleichheit erhält. Ausserdem müsste er aber auch bei geringeren Quarzdicken vollkommene Gleichheit herstellen können, die dann für den Normalen ein rein gelbes und ein rein blaues Feld liefern würde. Für die Diagnose der Farbenblindheit ist mithin das Leukoskop ein ganz vorzüglicher Apparat.

Es bleibt mir übrig, für die bei dieser Arbeit gewährte Anregung und Unterstützung Hrn. Geheimrath v. Helmholtz, sowie Hrn. Dr. A. König meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

XI. *Luminescenz der Pyrogallussäure;*
von Philipp Lenard und Max Wolf.

Legt man eine photographische Platte nach dem Entwickeln im Eder'schen Pottaschenentwickler (s. w. u.) oder im Sodaentwickler nach oberflächlichem Waschen in das Alaunbad, so sieht man im Dunkeln erst die Platte, dann bald das ganze Bad überraschend hell aufleuchten. Nach zwei Minuten ist die Erscheinung verschwunden. Eder und andere[1]) bemerkten dies Leuchten ebenfalls; wir fanden es,

1) Vgl. Photogr. Mitt. 1887. No. 344.

ohne Kenntniss davon zu haben, bei dem Hervorrufen einer Sternphotographie, und es erschien uns interessant genug, nach seiner Ursache zu suchen.

Man hielt nach Chandler[1]) die lichtempfindliche Schicht selbst für die Ursache der Erscheinung, dass dies jedoch nicht der Fall ist, davon überzeugten wir uns bald. Wir gossen frisch bereiteten Pottaschenentwickler (100 g Wasser, 1,35 g Pottasche, 0,86 g Natriumsulfit und 0,20 g Pyrogallol), eine Mischung, die sich an der Luft durch Oxydation der Pyrogallussäure sehr rasch bräunt, in ungefähr ebensoviel gesättigte Alaunlösung und fanden im Moment des Zusammengiessens und kurz nachher das Aufleuchten der Mischung.

Offenbar war also das Leuchten auch in der Gelatineschicht nur durch Mischung des zurückgebliebenen Entwicklers mit dem Alaun zu Stande gekommen.

Betrachtet man nach dem Leuchten die Mischung am Licht, so findet man die Thonerde des Alauns durch das kohlensaure Kali gefällt. Die kohlensaure Thonerde zersetzt sich alsbald in basisch kohlensaure Thonerde, während Kohlensäure entweicht.

Naturgemäss kamen wir auf den Gedanken, zu untersuchen, welche von den im Entwickler enthaltenen Substanzen mit Alaun zusammen das Leuchten bewirkt. Dieser Untersuchung stellten sich sehr grosse Schwierigkeiten entgegen. Vor allem ging uns zeitweise das Leuchten ganz verloren, da es, wie man sehen wird, von Umständen abhängt, die wir von vornherein unmöglich beachten konnten. Dazu kam noch, dass wir, weil die geringsten Spuren von Pyrogallol schon Leuchten hervorrufen können, durch einen Versuch zeitweilig auf die falsche Fährte geleitet wurden, als ob Pyrogallol überhaupt unnöthig sei.

Als eine Phosphorescenz im eigentlichen Sinne (wie man es bei Thonerde vermuthen konnte) erwies sich die Erscheinung nicht, wir bezeichneten sie daher auch als Luminescenz.[2]) Mehrere andere Vermuthungen erwiesen sich auch als un-

1) Chandler, Antony's Phot. Bull. 18. p. 97. 1887.

2) Vgl. Ueber diese Bezeichnung: E. Wiedemann, Phys.-med. Societät zu Erlangen 1887.

richtig, aber wir machten die immerfort bestätigte Beobachtung, dass die Thonerdefällung für das Leuchten nothwendig ist. Diese Fällung kann nämlich sowohl bei Ueberschuss von Alaun als auch von Pottasche in Lösung gehalten werden; und mit dem Fehlen der Fällung blieb jedesmal auch das Leuchten aus. Fällung andererseits war aber nicht jedesmal mit Leuchten verbunden. Wir brauchten nur Pyrogallol oder schwefligsaures Natron aus dem Entwickler wegzulassen, so erhielten wir wohl die schönste Fällung, aber kein Leuchten beim Zusammengiessen mit Alaun.

Wir begannen nun, die Zusammensetzung des Entwicklers zu variiren, während die Alaunlösung immer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt blieb und gleiche Volumina der beiden Flüssigkeiten verwendet wurden. Es zeigte sich, dass, sobald nur Fällung entsteht, die Quantität der Pottasche ziemlich gleichgültig ist. Von schwefligsaurem Natron dagegen durfte weder zu viel, über 1,25 Proc., noch zu wenig, unter 0,13 Proc., vorhanden sein, sonst leuchtete die Mischung nicht. Auch von Pyrogallol verhinderte ein Ueberschreiten über 0,3 Proc. die Erscheinung; aber schon die kleinste Spur dieser Substanz genügt. Schon 0,005 Proc. Pyrogallol im Entwickler geben helles Leuchten. Als passendsten Entwickler nahmen wir schliesslich 100 g Wasser, 4 g Pottasche, 0,75 g schwefligsaures Natron und 0,1 g Pyrogallol.

Die Pottasche liess sich mit gutem Erfolge durch eine äquivalente Menge Soda oder doppeltkohlensaures Natron ersetzen; ebenso der Alaun durch reines schwefelsaures Aluminium. Erwärmen einer der beiden Flüssigkeiten oder beider vor dem Zusammengiessen begünstigte das Leuchten.

Aber auch mit diesem Entwickler hatten wir das Leuchten noch nicht vollkommen in der Gewalt. Offenbar war ausser den vier Substanzen Alaun, Pottasche, Pyrogallol und schwefligsaurem Natron noch etwas Fünftes nothwendig, das wir nicht kannten, und dessen Hinzuthun daher bislang dem Zufall überlassen war.

Wir beobachteten, dass, wenn sich der Thonerdeniederschlag nach einem Leuchtversuch abgesetzt hatte, der geklärte

Theil farblos blieb, und blos die Fällung selbst gelb war. Die Thonerde enthielt alles Pyrogallol, während in der Flüssigkeit keines mehr nachzuweisen war. Dass Thonerde gefärbte Substanzen an ihrer Oberfläche mit grosser Kraft verdichtet, ist bekannt; in dieser Eigenschaft dient sie ja in der Färberei als Beizmittel.

Wir stellten daher die Vermuthung auf, dass die Thonerde als höchst fein zertheilte Substanz auf ihrer grossen, frischen Oberfläche nicht nur die Pyrogallussäure, sondern zugleich auch Sauerstoff verdichte, und dass das Leuchten die Folge einer plötzlichen energischen Verbrennung des mit Sauerstoff verdichteten Pyrogallols sei. Sauerstoff wäre also der gesuchte nothwendige fünfte Körper. Dass dies in der That so ist, haben wir durch folgende Versuche bewiesen.

Wir füllten erwärmten Entwickler in einen hohen engen Standcylinder. Beinahe bis auf dessen Boden reichte ein langes Trichterrohr mit Hahn, ganz bis zur unteren Mündung mit Alaun gefüllt. Durch Oeffnen des Hahns floss der Alaun in den Entwickler. Durch ein anderes Glasrohr konnte beliebig Luft durch den Entwickler geblasen werden. Liessen wir den Alaun sich 1 Secunde nach dem Luftdurchblasen mit dem Entwickler mischen, so erhielten wir das Leuchten. Bei einem zweiten Versuche 18 Secunden nach dem Lufteintritt gab es kein Leuchten mehr. Der Entwickler hatte während dieser Zeit allen absorbirten Sauerstoff verbraucht.

Wir verfertigten uns ferner einen Glasapparat, der aus zwei getrennten Gefässen bestand, deren Hälse oben in eine einzige Röhre zusammenliefen. In das eine Gefäss füllten wir Entwickler, in das andere Alaun, sodass in beiden noch Luft genug übrig blieb; kehrten wir das Ganze um, so mischten sich beide Theile und leuchteten. Wir hätten ebenso gut ausgekochte Lösungen nehmen können, wie wir uns durch Versuche überzeugten. Nun beschickten wir den Apparat auf's neue, fügten aber zu beiden Flüssigkeiten noch Wasser hinzu, kochten dann beide so lange aus, bis das zugefüllte Wasser verdampft und zugleich alle Luft ausgetrieben war, und schmolzen in diesem Augenblick den Apparat zu. Wurde er nun, sauerstofffrei, umgekehrt und die Lösungen gemischt,

so entstand wohl Niederschlag, aber kein Leuchten. Ohne Sauerstoff also kein Leuchten des Pyrogallols.

Nun leiteten wir umgekehrt aus einem Gasometer Sauerstoff durch den Entwickler und gossen 5 Secunden später den Alaun hinzu. Das Leuchten war heller als je.

Sauerstoff in den Alaun eingeleitet, gab ein weniger gutes Resultat. Der in heftigem Oxydationsprocess begriffene, im Entwickler absorbirte Sauerstoff hat also eine stärkere oxydirende Wirkung als der im Alaun absorbirte, obwohl, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, der Sauerstoff durch den Entwickler nicht ozonisirt wird.

Der Entwickler muss also freien Sauerstoff absorbirt enthalten — Schütteln kurz vor dem Zusammengiessen genügt — damit er Leuchten hervorbringen könne; und wenn wir bisher das Licht nicht hervorbringen konnten, so oft wir wollten, so war der Mangel an Sauerstoff die Ursache. Daher kommt es auch, dass Versuche, das kohlensaure Kali oder Natron des Entwicklers durch Aetzkali zu ersetzen, erfolglos blieben, indem diese Substanz zu raschen Sauerstoffverbrauch im Entwickler bedingt, was man an dem raschen Braunwerden erkennt. Ebendasselbe ist bei Ueberschuss von Pyrogallol oder Natriumsulfit der Fall. Ein solcher Entwickler leuchtet aus Sauerstoffmangel nicht.

Warum nun aber eine Substanz wie schwefligsaures Natron, die bekanntlich so energisch Sauerstoff verbraucht, für die Lichterscheinung nöthig ist, blieb uns ein Räthsel.

Für photographische Zwecke wendet man schwefligsaures Natron an, um die wässerige Pyrogallollösung, die zur Bereitung des Entwicklers dient, haltbarer zu machen. Wie man sich diese Wirkung des Natriumsulfits aber erklärt, darüber konnten wir nirgends einen Anhaltspunkt finden, stellten uns aber vor, dass das schwefligsaure Natron allen Sauerstoff, der durch die Oberfläche des Entwicklers eindringt, sofort verbraucht und also die Pyrogallussäure gleichsam vor Berührung mit dem Sauerstoff schützt. In diesem Falle aber müsste der Entwickler, durch das Natriumsulfit von Sauerstoff befreit, gerade zum Leuchten untauglich werden.

Das Conserviren des Pyrogallols ist für das Leuchten

unwesentlich, wie folgender Versuch zeigt: Entwickler, aus dem das Natriumsulfit weggelassen war, wurde für den Leuchtversuch in einem Becherglas vorgewärmt, während dessen er stark braun — oxydirt — wurde; dann erst wurde die entsprechende Quantität Natriumsulfit zugesetzt, geschüttelt und sofort der Alaun zugegossen: schönes Leuchten. Dies Resultat war auch, weil die kleinsten Spuren Pyrogallol genügen, vorauszusehen.

Das Natriumsulfit muss also in den wenigen Secunden vom Zusetzen bis zum Fällen eine eigenthümliche Wirkung im Entwickler gehabt haben. Auf den Fällungsprocess nicht, denn Natriumsulfit, statt im Entwickler im Alaun enthalten, kam erst dann zur Wirkung, wenn durch Zugiessen eines Theiles der Alaunlösung der Entwickler schon sulfithaltig geworden war.

Eine Verbindung mit Pyrogallol ist die Folge dieser Einwirkung des schwefligsauren Natrons auch nicht; denn einerseits ist bei den genauen Studien, denen man das Pyrogallol unterworfen hat, eine solche Verbindung bisher nicht beobachtet, und andererseits sind auch Pyrogallol und schwefligsaures Natron im Entwickler beide wie in einem Gemisch nachweisbar.

Es blieb so nur mehr die einfachste, aber merkwürdige Annahme übrig, dass das Gemisch aus Wasser, Pyrogallol, Natriumsulfit sammt Pottasche — sagen wir kurz Pyro-Natriumsulfit-Pottasche — weniger rasch Sauerstoff verbrauchte, als Pyro-Pottasche allein, und also der Entwickler mit schwefligsaurem Natron sauerstoffreicher bleibt, als ohne solches.

In der That konnten wir dieses auf verschiedene Arten beweisen. Unter anderem durch folgenden Versuch: Wir verfertigten uns zwei genau gleiche Apparate. Jeder bestand aus einer 1,5 m langen, 12 mm weiten Glasröhre, die an einem Ende mit einem Glashahn, am anderen in einer kurzen Capillarröhre endete. Die Hähne der Röhren wurden mit einer Wasserluftpumpe verbunden und so die Luft ausgepumpt. Alsdann wurden aus einem anderen luftleeren Gefäss durch die Capillarröhren bis zu einer angebrachten Marke genau je 10 ccm Entwickler eingelassen, und zwar in die eine

Röhre solcher ohne Natriumsulfit, in die andere mit Zusatz desselben, und die an den Capillarröhren befindlichen Schlauchstücke durch Quetschhähne geschlossen. Oeffnete man jetzt die Glashähne beider Apparate gleichzeitig, so füllten diese sich mit Luft. Die Glashähne wurden wieder geschlossen und beide Apparate von nun an einer ganz gleichmässigen Behandlung unterworfen, welche darin bestand, dass durch fortwährendes Umkehren der Apparate der Entwickler auf der ganzen Röhrenwand vertheilt erhalten wurde. Zu bestimmten Zeiten unterbrachen wir die Bewegung, verbanden die Glashähne mit nach abwärts führenden Röhren, die unter Wasser endeten, und konnten so beim Oeffnen der Hähne die verbrauchten Sauerstoffvolumina vergleichen.

Da ergab sich nun das oben erwartete Resultat. Ob wir auch die Röhren vertauschten, es blieb dasselbe. Jedesmal verbrauchte Pyro-Pottasche-Natriumsulfit weniger rasch Sauerstoff, als Pyro-Pottasche. Diese Conservirung des Sauerstoffes durch das schwefligsaure Natron macht also das Leuchten möglich.

Daraus würde aber folgen, dass man auch bei Entwickler ohne Natriumsulfit die Sauerstoffzufuhr nur dem Verbrauch entsprechend vergrössern müsste, um auch hier Leuchten zu bekommen. Es zeigte sich in der That ein deutliches, wenn auch schwächeres Leuchten, wenn wir Pyro-Pottasche mit reinem Sauerstoff sättigten und zugleich Alaun zugossen.

Die Ursache dieser Luminescenzerscheinung ist daher ein Verbrennungsprocess: Die Thonerde wird gefällt; auf ihrer sich bildenden Oberfläche wird Pyrogallussäure — gleichzeitig wohl auch der Sauerstoff — verdichtet, und durch diese Verdichtung die Oxydation bis zum Leuchten beschleunigt. — Aehnliche Wirkungen auf andere Körper sind längst bekannt. Wasserstoff und Sauerstoff auf frischgeglühtem Platinschwamm verdichtet, vereinigen sich unter Erglühen. Knallgas, hohem Druck ausgesetzt, explodirt bei gewöhnlicher Temperatur u. s. f.

Bei der unerwarteten Art der Conservirung des Pyrogallols durch schwefligsaures Natron kommen die stark reducirenden Wirkungen dieses Salzes gar nicht in Betracht.

Dieses verglichen damit, dass es auch sonst lauter antiseptische Mittel sind, welche — wenn sie überhaupt in der Pyrogallollösung angewandt werden können, ohne dieselbe zu zerstören — die Pyrogallussäure ebenfalls conserviren (Glycerin, absoluter Alkohol, Säuren, Salicyl, Thymol etc. etc.) [1]), leitet zu dem Schlusse, dass auch das schwefligsaure Natron hier nur als Desinfectionsmittel wirkt. Die rasche Oxydation der Pyrogallussäure könnte z. B. der Lebensprocess eines Mikroorganismus sein, der die Oxydation in neutraler Lösung bedingt, in alkalischer verstärkt. Aehnlich wie Bacterium aceti im Alkohol.

Oder besteht überhaupt die Wirkung der Desinfectionsmittel in einer Verzögerung von Oxydationsprocessen organischer Materie, die auf eine unbekannte Weise vor sich geht?

Heidelberg, April 1888.

XII. *Beiträge zur Theorie der Luftelectricität; von L. Sohncke.*

(Aus dem ersten Theil einer gleichnamigen Abh. in den Sitzungsber. der k. bayr. Acad. d. Wiss.; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

---

1. In der vorliegenden Abhandlung suche ich auf experimentellem Wege die Frage zu beantworten, ob die von einer electrisirten Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe Electricität mit sich nehmen, was bekanntlich in neuerer Zeit von Hrn. F. Exner wieder behauptet und zur Grundlage einer Theorie der atmosphärischen Electricität gemacht worden ist. Ich komme auf Grund vieler Versuche zu dem Ergebniss, dass eine solche Mitnahme der Electricität durchaus nicht nachweisbar ist, dass also die Exner'sche Theorie vorläufig jeder experimentellen Unterlage entbehrt.

Ueber die genannte Frage liegen aus den letzten Jahren zwei Arbeiten vor, deren Ergebnisse einander direct wider-

1) Vgl. Eder, Handb. der Phot. 3. p. 96 ff.

sprechen. 1883 veröffentlichte Hr. L. J. Blake[1]) seine im physikalischen Laboratorium der Berliner Universität ausgeführte Untersuchung, bei der er destillirtes Wasser, Kochsalzlösung, absoluten Alkohol, concentrirte Schwefelsäure, Ostseewasser, sowohl bei Zimmertemperatur als bei + 100°, schliesslich noch Quecksilber bei Zimmertemperatur und bei 360° anwandte. Sein Schlussergebniss lautet: „Der aus ruhigen electrisirten Flüssigkeitsoberflächen aufsteigende Dampf ist electrisch neutral."

1886 veröffentlichte Hr. F. Exner[2]) eine Abhandlung über die Ursache und die Gesetze der atmosphärischen Electricität, in welcher er durch Versuche mit Alkohol und Aether nachweist, „dass die Dämpfe Electricität mit sich führen, wenn sie aus einer electrisirten Flüssigkeit sich entwickeln"[3]).

Hr. Blake hat seine Versuche ausführlich mitgetheilt; sie scheinen mit grosser Sorgfalt und Umsicht angestellt zu sein und machen einen sehr zuverlässigen Eindruck. Uebrigens wurden bei denselben nicht, wie Hr. Exner sagt, nur Potentialdifferenzen von 400 Volt angewandt, sondern vermittelst einer Töpler'schen Maschine auch solche, die einer Schlagweite von 3 bis 8 mm entsprachen.[4])

Hr. Exner berichtet über seine zu entgegengesetzten Ergebnissen führenden Versuche nur ganz kurz, sodass es schwer hält, ihre Zuverlässigkeit zu beurtheilen. Um die Ursache der Verschiedenheit der von beiden Beobachtern gewonnenen Resultate aufzufinden, schien mir unter diesen Umständen die Wiederholung der Blake'schen Versuche zunächst überflüssig, dagegen die Wiederholung der Exner'schen Versuche geboten. Was ich dabei fand, wird im Folgenden mitgetheilt.

2. Hrn. Exner's Angaben folgend, stellte ich ein grosses cylindrisches Messinggefäss von $^1/_3$ m Weite und fast $^1/_2$ m

1) L. J. Blake, Wied. Ann. **19.** p. 518. 1883.

2) F. Exner, Wien. Ber. **93.** II. Abth. Febr.-Heft. 1886.

3) l. c. p. 31.

4) l. c. p. 531 u. 532.

Tiefe auf drei Schellacksäulchen isolirt auf. Es war dazu bestimmt, die durch Aetherdämpfe übertragene Electricität aufzunehmen. Der Aether befand sich etwa 1 cm über der Mitte dieses Gefässes in einer flachen Messingschale von 11 cm Durchmesser und mit 6 mm hohem wulstigen Rande. Die Schale hing an drei 13 cm langen Drähten, die oben in einen Ring zusammenliefen, letzterer getragen von einem kleinen Messinghaken, der das Ende eines 30 cm langen, zweimal rechtwinklig gebogenen Ebonitstabes ‾‾‾‾|____ bildete.

Die Versuche verliefen nun so: Das Messinggefäss wurde erst zur Erde abgeleitet, darauf isolirt und durch einen mit isolirter Handhabe versehenen Draht mit einem Pol eines Mascart'schen Electrometers in Verbindung gesetzt, das für objective Ablesungen mit Lichtzeiger eingerichtet war. Wenn das Gefäss ganz allein stand, — ohne geladene Messingschale über ihm, — so betrugen die jetzt erfolgenden Ausschläge des Lichtzeigers meist 10 bis 20, selten bis 40, Theilstriche, und erwiesen das Gefäss fast ausnahmslos als negativ. Die Empfindlichkeit war eine solche, dass ein Pol eines Daniellelementes, dessen anderer Pol an Erde lag, 15 bis 20 Scalentheile Ausschlag gab.

Solche Versuche mit dem Messinggefäss allein wurden zur Controle fortwährend zwischen die eigentlichen Versuche eingeschoben. Um letztere anzustellen, musste man die Schale, sei es mit, sei es ohne Aetherfüllung, electrisiren. Dazu wurde sie auf den (+) Conductor einer im Nebenzimmer stehenden Reibungselectrisirmaschine gesetzt, und letztere ein mal gedreht. Dann wurde die Schale vermittelst des erwähnten Ebonitstabes, dessen anzufassendes Ende mit Stanniol bewickelt war, vom Conductor abgenommen und über dem nicht zur Erde abgeleiteten Messinggefäss aufgehängt. Nach 1 bis $1^{1}/_{4}$ Minuten wurde sie wieder entfernt und jetzt die Electrisirung des Gefässes untersucht. War die Schale leer gewesen, so erfolgten nun bald negative, bald positve Ausschläge, ohne Regelmässigkeit. Die negativen Ausschläge waren dabei oft wesentlich grösser als bei freiem Gefäss (ohne Schale), was nur als Influenzwirkung gedeutet werden kann.

Die positiven Ausschläge sind Folge schwacher Zerstreuung der positiven Ladung der Schale, die darüber gehangen hatte.

Wenn nun die + electrisirte Schale Aether enthalten hatte, waren die nachträglichen Ausschläge stets sehr gross +; meist ging der Lichtzeiger über die Scala hinaus. Hrn. Exner's Beobachtungen hierüber finden also volle Bestätigung. Nichtsdestoweniger ist der von ihm gezogene Schluss, dass hierdurch die Mitnahme der Electricität durch die Aetherdämpfe bewiesen sei, nicht haltbar. Denn ich erhielt nach Qualität und Quantität genau ebensolche Resultate, wenn die Füllung der Schale nicht Aether, sondern unter 0° C. abgekühltes Salzwasser einer Kältemischung war. In diesem Falle fand aber sicher keine Verdunstung statt, sondern im Gegentheil Condensation der Wasserdämpfe aus der umgebenden Luft auf der abgekühlten Schale. Wenn trotzdem auch in diesem Falle Electricität von der + electrisirten Schale auf das darunter stehende Gefäss übertragen war, so konnte die Ursache nur in Luftströmungen liegen, die durch die starke Temperaturdifferenz erzeugt waren. Die an der kalten Messingschale herabsinkende Luft, oder vielmehr die in ihr schwebenden Staubtheilchen, entführen der Schale Electricität und geben sie an das unten stehende Gefäss ab. Ganz ebenso muss der Vorgang sein, wenn die Schale mit Aether gefüllt ist; denn durch die Aetherverdampfung wird ja die Schale ebenfalls sehr stark abgekühlt.

Es ist überflüssig, die einzelnen Versuche aufzuzählen; nur soviel sei gesagt: Wenn überhaupt die Bedingungen der Versuchsanordnung richtig getroffen waren, sodass von der Aether enthaltenden + electrisirten Schale + Electricität auf das untergestellte Gefäss überging, so ging ausnahmslos auch von der mit Kältemischung gefüllten + electrisirten Schale + Electricität in mindestens demselben Betrag auf das untergestellte Gefäss über. Derartige Versuche können also sicher nicht als Beweis dafür dienen, dass die von einer electrisirten Flüssigkeit auf-

steigenden Dämpfe Electricität mit sich nehmen. Die ganze Versuchsanordnung ist übrigens wenig empfehlenswerth und namentlich zu quantitativen Bestimmungen ungeeignet, denn auch bei scheinbar ganz gleicher Anordnung sind die Resultate oft wenig übereinstimmend. Daher habe ich noch eine andere Methode angewendet, die quantitative Ergebnisse zu versprechen schien.

3. Der Grundgedanke dieser Methode ist folgender: Wenn die Dämpfe einer electrisirten Flüssigkeit wirklich Electricität mit sich nehmen, so muss sich von einer isolirt aufgestellten electrisirten flachen Schale voll verdunstender Flüssigkeit die Electricität schneller zerstreuen als von der leeren Schale. Man hat also nur die Geschwindigkeiten zu vergleichen, mit welchen bei voller und bei leerer Schale das Potential von demselben Anfangswerth aus abnimmt. Bei der Verwirklichung dieses Gedankens nahm ich Abstand von der Anwendung des Mascart'schen Electrometers, um die Schale nicht auf einen eigenen Isolator stellen zu müssen, dessen Einfluss die Erscheinung compliciren konnte. Die Electroden dieses Electrometers sind nämlich zu gebrechlich, um die Schale an ihnen selber aufzuhängen. Also befestigte ich die Schale direct auf einem sogenannten Goldblattelectroskop. Als solches diente ein Beetz'sches Electroskop mit Aluminiumblättchen, welche sich im Innern eines breiten liegenden Messingcylinders befinden, dessen Enden durch Glasplatten geschlossen sind. Die Blättchen hängen an einem Messingstab, der durch Ebonit und Schellack isolirt durch das Gehäuse hindurchgeht. Ausser dieser Isolirvorrichtung werden in den folgenden Versuchen keinerlei Isolatoren verwendet.

Die Schale mit der Flüssigkeit darf nun nicht unmittelbar an Stelle des Knopfes auf das Electroskop geschraubt werden; denn die herabsinkenden Dämpfe oder kalten Luftströmungen, oder auch nur die Kälte der abgekühlten Schale, die bis zum Isolator geleitet wird, verändern, wie ich mich überzeugte, das Isolationsvermögen desselben in viel zu hohem Grade. Daher wurde statt des Knopfes zunächst ein 20 cm langer, horizontaler, in einen Knopf endigender Messingarm

angesetzt und von seinem Knopfe aus die (schon zu den früheren Versuchen benutzte) Schale vermittelst der drei Drähte herabhängen gelassen. So konnte der Isolator möglichst wenig durch Kälteleitung verändert werden. Ein grosser Metallschirm mit rundem Loch für den freien Durchtritt des horizontalen Armes hielt die Dämpfe möglichst von dem Isolator ab. Der Beobachter war immer durch mit Stanniol bekleidete Pappschirme vom Electroskop getrennt; das Electroskopgehäuse und die Schirme waren zur Erde abgeleitet.

Nach Mittheilung einer Ladung (durch einen geriebenen Ebonitstab) nimmt die Blättchendivergenz langsam ab. Dieses allmähliche Sinken des Potentials verfolgte ich durch ein fest aufgestelltes, bei allen Versuchen unverrückt stehen gelassenes Mikroskop von horizontaler Lage mit 100-theiligem Ocularmikrometer. Der Werth eines Theilstriches war $^1/_{20}$ mm. Weil nun Zehntel noch geschätzt werden konnten, so liessen sich Verrückungen des beobachteten Blättchens im Betrage von $^1/_{200}$ mm noch eben wahrnehmen. Im unelectrischen Zustande stand das eine Blättchen, welches stets allein beobachtet wurde, ganz am Rande des Gesichtsfeldes (beim Theilstrich – 13). Beim Electrisiren macht es einen Ausschlag durch das Gesichtsfeld hindurch, eventuell über den anderen Rand desselben hinaus. Man entzieht nun, durch Anlegen eines mittelmässig leitenden Stäbchens, soviel Electricität, dass das Blättchen wenig über + 82 steht; dann überlässt man das weitere Sinken der Zerstreuung. Wenn das Blättchen ungefähr bis auf 79 oder wenig tiefer gekommen ist, notirt man die Zeit, sowie die Stellung des Blättchens und beobachtet nun weiter an einer Secundenuhr mindestens 8 Minuten lang, bis zu welchem Strich das Blättchen nach je 2 Minuten gesunken ist. So kennt man die Strecken, welche das Blättchen in je 2 Minuten durchlaufen hat, und schliesst daraus auf die Geschwindigkeit der Zerstreuung der Electricität. Die Durchlaufung der Strecke 80 bis 60 entspricht einer Verminderung des Winkels, den das Blättchen mit der Verticalrichtung macht, um weniger als 2^0, nämlich etwa von $8^0 38'$ bis $6^0 48'$. Diese Ausschläge

entsprechen (nach freilich sehr roher Schätzung) Potentialwerthen von 200 bis 300 Daniell.

4. Vorversuche. Den Hauptversuchen mussten Vorversuche vorausgeschickt werden, um den Einfluss verschiedener Nebenumstände festzustellen. Zuerst suchte ich den Einfluss des Rückstandes im Isolator kennen zu lernen. Wenn das Electroskop sehr stark geladen und dann wieder soweit entladen wurde, dass das Blättchen auf 80 stand, so änderte es nun von selbst seine Stellung ziemlich schnell im Sinne wachsenden Ausschlages bis gegen Theilstrich 90; man hatte es also mit einer Rückstandserscheinung zu thun: Die disponible Ladung wuchs von selbst. Ich gebe nur ein Beispiel aus vielen.

Am 13. October 1887 wurde das Electroskop 1 Minute lang sehr stark geladen gehalten und dann bis Strich 80 entladen; der Ausschlag wuchs darauf von selbst bis 88. Jetzt wurde so viel Electricität entzogen, dass das Blättchen bis 81 sank. Von dem Moment, wo der Strich 80 passirt wurde, beobachtete ich dann das weitere in je 2 Minuten eintretende Sinken. Im Anschluss an diesen Versuch machte ich sofort einen zweiten mit schwacher Anfangsladung. Ich brachte das Blättchen auf 82 herab, es sank weiter, ohne von selbst gestiegen zu sein; und ich beobachtete wieder, vom Momente des Passirens von Strich 80 an, das weitere in je 2 Minuten eingetretene Sinken. Die Ergebnisse dieses Doppelversuches waren:

Zeit	Sinken bei starker Anfangsladung	Sinken bei schwacher Anfangsladung	Differenz
0—2 Minuten	$1{,}8^{sc}$	$3{,}1^{sc}$	$1{,}3^{sc}$
2—4 „	2,3	3,1	0,8
4—6 „	2,6	3,0	0,4

1 Scalentheil sc = $^1/_{20}$ mm.

Man bemerkt, dass die Blättchen nach voraufgegangener starker Ladung viel langsamer zusammenfallen, als nach schwacher Ladung. Hat man also, unter übrigens gleichen Umständen, bei zwei Versuchen Anfangsladungen von sehr verschiedener Stärke benutzt und sie etwa auch verschieden

lange andauern lassen, so erfolgt das Zusammenfallen der Blättchen von derselben Anfangsstellung aus doch nie auf identische Weise, zumal in den ersten paar Minuten, während deren sich der Einfluss des Rückstandes am meisten fühlbar macht. Der hier erkannte Einfluss des zum Messinstrument gehörigen Isolators mahnte zur äussersten Vorsicht. Daher wurde bei den endgültigen Versuchen immer eine möglichst gleiche Anfangsladung ertheilt (Ausschlag bis zum Strich 110 bis 120), dieselbe möglichst schnell bis etwa zum Ausschlag 82 vermindert, und der weitere Zusammenfall — wie erwähnt — erst etwa von Strich 79 an beobachtet, um den in den ersten Minuten zu befürchtenden unregelmässigen Einfluss des Rückstandes möglichst auszuschliessen.

Ferner glaube ich bemerkt zu haben, dass wenn nach mehrstündiger Unterbrechung mehrere Versuche dicht hintereinander unter möglichst gleichen Umständen angestellt wurden, die Blättchen beim ersten Versuch meist etwas schneller zusammenfielen als bei den folgenden, so als ob ein Theil der zugeführten Electricität zur Ladung des Isolators verbraucht würde. Als Beispiel diene der erste Versuch vom 14. October 1887 (I), verglichen mit dem unmittelbar danach angestellten (II) und mit einem 2 Stunden später angestellten (III), nachdem inzwischen dauernd mit dem Instrumente gearbeitet war.

	I	II	III
0—2 Minuten	3,1	2,65	2,7
2—4 „	2,5	2,55	2,6
4—6 „	2,7	2,3	2,3
6—8 „	2,1	2,1	2,2
0—8 Minuten	10,4	9,6	9,8

Der während 8 Minuten durchlaufene Weg des Blättchens ist im ersten Versuche (10,4 Scalentheile) merklich grösser als in den beiden anderen. Solche Bemerkung machte ich wiederholt, jedoch nicht ohne Ausnahme. Doch sind im Folgenden aus Vorsicht alle Versuche weggelassen, welche als erste nach mehrstündiger Unterbrechung angestellt wurden.

5. Weitere Vorversuche. Von weit störenderem Einflusse als der Rückstand zeigten sich die Aenderungen der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur, wie das ja schon Coulomb erkannt hat. Infolge dieser Umstände waren Beobachtungen, die an verschiedenen Tagen oder nur zu wesentlich verschiedenen Stunden desselben Tages angestellt waren, überhaupt nicht miteinander vergleichbar. Um eine Vorstellung von der Verschiedenheit der Zerstreuung zu verschiedenen Tageszeiten und an verschiedenen Tagen zu geben, auch wenn die übrigen Bedingungen möglichst unverändert waren, kann folgende Zusammenstellung der Geschwindigkeiten des Blättchens in fünf verschiedenen Versuchen dienen, deren jeder als zweiter Versuch nach längerer Unterbrechung angestellt war.

	8. Oct. Nachm.	12. Oct. Vorm.	14. Oct. Vorm.	14. Oct. Nachm.	15. Oct. Vorm.
0—2 Minuten	6,65	0,8	2,65	3,7	1,9
2—4 „	6,0	0,9	2,55	3,4	1,9
4—6 „	5,4	1,0	2,3	3,3	1,6
6—8 „	5,55	1,0	2,1	3,3	1,6
0—8 Minuten	23,6	3,7	9,6	13,7	7,0

Wenn man hier auch die beiden ersten, höchst aussergewöhnlichen Versuche weglässt, so zeigen doch auch die übrigbleibenden, dass die Zerstreuung an einem Tage doppelt so gross sein kann als an einem anderen. Daraus entspringt die Nöthigung, immer nur solche Versuche miteinander zu vergleichen, die unmittelbar nacheinander, also unter möglichst gleichartigen Bedingungen des Luftzustandes, angestellt worden sind.

Ich glaubte anfangs den Isolator dadurch jedesmal in denselben Zustand versetzen zu können, dass ich ihn dicht vor jeder Beobachtungsreihe mit der Bunsenflamme stark erhitzte. Dies Verfahren bewährte sich aber nicht, sodass ich es fallen liess.

6. Letzte Vorversuche. Um mich zu überzeugen, ob bei meiner Versuchsanordnung auch wirklich ein wesentlicher Theil der Electricität sich in die Luft zerstreut, und nicht etwa der Haupttheil durch den Isolator

entflieht, stellte ich am 14. October vormittags nahe nacheinander drei Versuche mit gleichem Anfangspotential an, bei deren mittelstem ich aber die am Horizontalarm hängende Schale entfernt hatte, sodass bei diesem Versuche eine wesentlich kleinere Oberfläche des geladenen Leiters mit der Luft in Berührung stand. Hier musste dann die Zerstreuung geringer sein. Die Zerstreuungsgeschwindigkeiten waren:

Zeit	Mit Schale	Ohne Schale	Mit Schale
0—2 Minuten	2,7	2,2	2,7
2—4 „	2,25	2,1	2,6
4—6 „	2,5	1,8	2,3
6—8 „	2,2	1,75	2,2
0—8 Minuten	9,65	7,85	9,8

Diese Versuchsreihe, sowie mehrere analog angestellte, lehren übereinstimmend, dass die Zerstreuung wesentlich langsamer erfolgt, wenn der Leiter durch Entfernung der Schale verkleinert ist, während die Zerstreuung bei dem ersten und letzten Versuche (mit Schale) recht befriedigend übereinstimmt. Hiermit ist nachgewiesen, dass sich ein wesentlicher Theil der Ladung wirklich in die umgebende Luft zerstreut.

7. Versuche mit Wasser. Um zu ermitteln, ob bei der Verdunstung des Wassers von Zimmertemperatur Electricität durch die Dämpfe fortgeführt wird, stellte ich am 8. October vormittags bei 18,0° C. dicht hintereinander drei Versuche an, die beiden ersten mit leerer Schale, während sich beim dritten reines Wasser von Zimmertemperatur in der Schale befand. Die Zerstreuungsgeschwindigkeiten waren:

Zeit	Schale leer	Schale leer	Schale voll Wasser
0—2 Minuten	4,4	4,45	4,3
2—4 „	4,3	4,4	4,3
4—6 „	4,05	4,0	4,2
6—8 „	3,85	4,05	4,0
0—8 Minnten	16,6	16,9	16,8

In diesen, wie in anderen Versuchen von derselben Anordnung, zeigt sich keine Spur eines Einflusses der Wasserfüllung auf die Zerstreuung der Electricität.

Sodann benutzte ich kochendes Wasser, das in die stark erhitzte Schale gegossen und, nach Beruhigung des Aufwallens, electrisirt wurde. Am 17. October wurden unmittelbar nacheinander fünf Versuche angestellt: der erste mit leerer Schale von Zimmertemperatur (20^0 C.), der zweite mit stark erhitzter leerer Schale, die sodann electrisirt wurde, der dritte mit der Schale voll heissen Wassers, der vierte mit erhitzter leerer, der fünfte mit der Schale voll heissen Wassers.

Zeit	Leere Schale von 20^0	Leere Schale erhitzt	Schale voll heiss. Wasser	Leere Schale erhitzt	Schale voll heiss. Wasser
0—2 Minuten	2,6	3,2	3,0	2,9	2,9
2—4 „	2,6	2,8	2,5	2,5	2,9
4—6 „	2,0	3,1	2,8	2,75	2,6
6—8 „	2,0	2,6	2,6	2,65	2,7
0—8 Minuten	9,2	11,7	10,9	10,8	11,1

Wahrend der ersten 8 Minuten nach Passirung des Striches durchlief das Blättchen also bei leerer Schale von 20^0 9,2 Scalentheile, bei leerer erhitzter Schale (im Mittel beider Versuche) 11,25 Scalentheile, bei erhitzter Schale voll heissen Wassers (im Mittel beider Versuche) 11,0 Scalentheile. Die Anwesenheit des heissen stark verdampfenden Wassers in der Schale hat hiernach keinen nachweisbaren Einfluss auf die Zerstreuung der Electricität. Es nehmen also die Wasserdämpfe, mögen sie von einer mehr oder weniger heissen, electrischen Wasserfläche aufsteigen, keine nachweisbaren Electricitätsmengen mit.

Dass die Electricitätszerstreuung von der erhitzten Schale schneller stattfindet als von der kalten, hat seinen Grund offenbar in den durch die Temperaturdifferenz erzeugten Luftströmungen, worüber unten (9.) mehr.

8. Versuche mit Aether und mit Kältemischung. Der in die flache Schale gegossene Aether verdunstete so schnell, dass die Schale schon nach 9 Minuten fast

trocken ist. Dabei ist der Wärmeverbrauch so bedeutend, dass man unterhalb der Schale mit der Hand den kalten herabsinkenden Strom von Luft und Aetherdampf fühlen kann. Diese Bemerkung führte dazu, jedesmal unter möglichst gleichen Umständen Parallelversuche mit Aether und mit unter 0° abgekühltem Salzwasser, einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee entstammend, anzustellen. Die hauptsächlichsten meiner Versuchsreihen theile ich nun mit. Am 8. October nachmittags stellte ich unmittelbar nacheinander zwei Versuche mit leerer Schale und zwei Versuche mit Kältemischung an, darauf nach einviertelstündiger Pause, während deren aber das Electroskop schwach geladen blieb, einen Versuch mit leerer Schale, einen mit Aether und wieder einen mit leerer Schale.

Zeit	Leere Schale	Leere Schale	Kälte-misch.	Kälte-misch.	Leere Schale	Aether	Leere Schale
0—2 Min.	6,4	6,65	7,1	7,8	7,7	9,0	8,0
2—4 "	5,9	6,0	7,3	7,1	7,1	8,0	7,4
4—6 "	5,5	5,4	6,6	6,8	6,7	7,2	7,1
6—8 "	5,4	5,55	5,5	6,2	6,5	6,8	6,5
0—8 Min.	23,2	23,6	26,5	27,9	28,0	31,0	29,0

Diese Versuche lehren, besonders bei Betrachtung der Zahlen der ersten Horizontalreihe, folgendes: Während die ersten beiden Versuchsreihen (mit leerer Schale) sehr gleichartigen Verlauf der Zerstreuung zeigen, ist letztere bei Füllung der Schale mit sehr kaltem Wasser wesentlich beschleunigt; beim ersten Kälteversuch durchläuft das Blättchen binnen acht Minuten 2,9 Scalentheile mehr als beim vorhergehenden Leerschalenversuch. Durch die Versuche mit dem kalten Wasser scheint das Isolationsvermögen so verschlechtert zu sein, dass bei dem 15 Minuten später angestellten Leerschalenversuch die Zerstreuung eben so gross ist wie bei dem zuletzt vorhergegangenen Versuch mit der Kältemischung. Aber bei dem nun folgenden Versuch mit Aether durchläuft das Blättchen doch binnen 8 Minuten noch 3,0 Scalentheile mehr. Die Beschleunigung der Zerstreuung gegenüber dem vorhergehenden Leerschalenversuch hat also merklich gleichviel betragen, wenn

man die Schale mit sehr kaltem Wasser, oder wenn man sie mit Aether gefüllt hat. Beiläufig sei bemerkt, dass alle an diesem Nachmittage beobachteten Zerstreuungsgrössen bei weitem grösser waren, als ich sie je sonst beobachtet habe.

Die Versuche vom 14. October Vormittags ergaben:

Zeit	Leere Schale	Aether	Leere Schale
0—2 Minuten	2,4	3,0	2,7
2—4 "	2,6	2,5	2,3
4—6 "	2,15	2,55	2,5
6—8 "	2,0	2,1	2,2
0—8 Minuten	9,15	10,15	9,7

Vergleicht man das Mittel der beiden Leerschalenversuche mit dem Aetherversuch, so zeigt sich, dass in letzterem das Blättchen binnen 8 Minuten 0,73 Scalentheile mehr durchlaufen. Also lehrt auch diese Versuchsreihe eine freilich nur geringe Beschleunigung der Zerstreuung durch die Aetherfüllung der Schale.

Aus der grösseren Zahl von Versuchen vom 14. October nachmittags theile ich drei unmittelbar nacheinander angestellte mit, der erste mit leerer Schale, die beiden folgenden mit Aether; sodann fünf weitere, nach viertelstündiger Unterbrechung angestellte, theils mit leerer Schale, theils mit Kältemischung.

Zeit	Leere Schale	Aether	Aether	Leere Schale	Kältemisch.	Leere Schale	Kältemisch.	Leere Schale
0—2 Min.	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,6	4,0	4,5
2—4 "	3,4	3,6	3,3	3,2	3,2	3,2	3,8	3,4
4—6 "	3,3	3,4	3,4	3,1	3,0	3,1	3,4	3,4
6—8 "	3,3	3.2	3,1	3,3	3,0	3,1	3,1	3,3
0—8 Min.	13,7	13,9	13,5	13,3	12,9	13,0	14,3	14,6

Bildet man aus den Zahlen der beiden Aetherversuche das Mittel, so findet man es übereinstimmend mit dem Leerschalenversuch (13,7).

In diesem Falle war also gar kein Einfluss des Aethers erkennbar.

Auch der erste Kältemischungsversuch unterscheidet

sich nicht merklich von dem dicht vorher und dem dicht nachher angestellten Leerschalenversuch. Bei den letzten Versuchen nahm aber die Isolirung allmählich ab, vielleicht weil die Zimmertemperatur von 17,5 auf 16,7° gesunken war. Ich bilde daher das Mittel der letzten drei Leerschalenversuche und vergleiche es mit dem Mittel der beiden Kältemischungsversuche und finde:

Zeit	Leere Schale	Kältemischung	Differenz
0—2 Minuten	3,93	3,85	+0,08
2—4 „	3,27	3,50	−0,23
4—6 „	3,20	3,20	±0,00
6—8 „	3,23	3,05	+0,18
0—8 Minuten	13,63	13,60	+0,03

Hier ist also nicht der mindeste Einfluss der Kältemischung nachweisbar, gerade so wie vorher kein Einfluss des Aethers.

Als letzte sei die Versuchsreihe vom 15. October vormittags mitgetheilt. Nach dem Versuch mit Kältemischung fand eine viertelstündige Unterbrechung statt, während deren aber — wie immer in solchen Fällen — das Electroskop schwach geladen gehalten war. Die folgenden fünf Versuche schlossen sich dann unmittelbar an.

Zeit	Leere Schale	Kälte-misch.	Leere Schale	Aether	Leere Schale	Aether	Leere Schale
0—2 Min.	1,9	2,5	1,85	2,0	2,5	2,0	2,0
2—4 „	1,9	1,95	1,35	1,95	1,9	1,9	1,9
4—6 „	1,6	1,75	1,7	1,7	1,7	1,8	1,85
6—8 „	1,6	1,5	1,4	1,5	1,6	1,45	1,4
0—8 Min.	7,0	7,7	6,3	7,15	7,7	7,15	7,15

Der Kältemischungsversuch lässt gegen den dicht Vorhergehenden Leerschalenversuch eine geringe Beschleunigung der Zerstreuung erkennen (0,7), besonders in den ersten Minuten; etwa ebenso gross ist die Beschleunigung beim ersten Aetherversuch gegenüber dem dicht vorhergegangenen Leerschalenversuch (0,85), wieder besonders in den ersten Minuten. Die folgenden Versuche freilich verrathen keinen nennenswerthen Einfluss des Aethers auf die Zerstreuung der Electricität; bildet man nämlich das Mittel der drei letz-

ten Leerschalenversuche und vergleicht es mit dem Mittel der beiden Aetherversuche, so findet man sie im wesentlichen übereinstimmend.

Zeit	Leere Schale	Aether	Differenz
0—2 Min.	2,12	2,00	+ 0,12
2—4 „	1,72	1,92	— 0,20
4—6 „	1,75	1,75	± 0,00
6—8 „	1,47	1,48	— 0,01
0—8 Min.	7,06	7,15	— 0,09

Ausser den mitgetheilten habe ich noch mehrere Versuche derselben Art gemacht, aber ohne wesentlich andere Ergebnisse.

Zusammenfassend kann ich sagen, dass sich die Aetherfüllung der Schale in manchen Fällen ohne nennenswerthen Einfluss auf die Electricitätszerstreuung gezeigt, in anderen Fällen aber eine Beschleunigung derselben bewirkt hat. Unter allen Umständen war aber das Verhalten der mit Kältemischung gefüllten Schale in den gleichzeitig angestellten Parallelversuchen mit dem Verhalten der Aetherschale übereinstimmend. Daraus geht hervor, dass jedenfalls nicht die Dämpfe als Träger der Electricität wirksam gewesen sind, sondern dass nur die infolge der Temperaturdifferenz eingetretenen Luftströmungen für die veränderte Electricitätszerstreuung verantwortlich gemacht werden können.

9. *Einfluss der Luftbewegung auf die Electricitätszerstreuung.* Schon in den nach Exner's Verfahren (§ 2, p. 928) ausgeführten Versuchen, und dann in den eben besprochenen mit Kältemischung (§ 8) und auch mit erhitzter Schale (§ 7, p. 935) hat sich sehr deutlich eine Beschleunigung der Electricitätszerstreuung durch stärkere Bewegung der Luft — wie sie durch Temperaturdifferenzen erzeugt wird — gezeigt. Dadurch ist dann auch die Zerstreuungsbeschleunigung von der mit Aether gefüllten Schale ohne weiteres verständlich geworden. Ich hielt es aber doch für nöthig, diese Beschleunigung durch Bewegung der Luft auch noch direct nachzuweisen. Dazu wurde zwischen je zwei Mikroskopablesungen Luft mit einem Handblasebalg ziemlich stark gegen die Schale oder an ihr vorbei geblasen, wobei

sie einigermassen ins Schwanken gerieth. Ein solcher Versuch wurde z. B. am 14. October vormittags zwischen dem in § 6, p. 934 mitgetheilten Versuche mit Schale und dem folgenden ohne Schale eingeschaltet. Also ist er mit dem Mittel der obigen beiden Schalenversuche, deren erster dicht vor ihm, deren zweiter $^1/_4$ Stunde nach ihm angestellt wurde, direct zu vergleichen.

Zeit	Bewegte Luft	Stille Luft	Differenz
0—2 Minuten	3,4	2,70	0,70
2—4 „	2,8	2,42	0,38
4—6 „	3,1	2,40	0,70
6—8 „	2,8	2,20	0,60
0—8 Minuten	12,1	9,72	2,38

Hier zeigt sich also eine sehr wesentliche Beschleunigung der Zerstreuung durch das Blasen. Dasselbe Ergebniss fand ich noch öfter.

Später habe ich auch noch eine etwas geänderte Versuchsanordnung angewandt. Ich electrisirte nämlich die Schale und beobachtete die Electricitätszerstreuung, indem ich die Schale erst einige Minuten ruhig hängen liess, sie dann während einiger Minuten zwischen je zwei Ablesungen mit dem Blasebalg anblies, sie dann wieder einige Minuten ruhig hängen liess u. s. f. So erhielt ich am 3. Januar 1888 folgende Beobachtungsreihe, in der die dritte Spalte die vom Blättchen in je 2 Minuten durchlaufenen Strecken enthält.

Zeit	Strich	Strecke	Luftbewegung
11^h 25^m 0^{sec}	84,8		
27	83,9	0,9	Schale ruhig
29	83,1	0,8	
31	82,2	0,9	
33	81,0	1,2	Schale angeblasen
35	80,1	0,9	
37	78,9	1,2	
39	77,8	1,1	
41	76,9	0,9	Schale ruhig
43	76,0	0,9	
45	75,0	1,0	
47	74,1	0,9	
49	72,8	1,3	Schale angeblasen

In der ersten und zweiten Periode des ruhigen Hängens der Schale betrug hiernach die minutlich durchlaufene Strecke 0,43 und 0,46 Scalentheile, während in den beiden Blaseperioden minutlich 0,55, resp. 0,65 Scalentheile durchlaufen wurden.

Ich stellte noch einige ganz analoge Versuche, jedoch mit Weglassung der Schale an, sodass nur der Knopf des Horizontalarmes angeblasen wurde. So fand ich z. B. am 3. Januar 1883:

Zeit	Strich	Strecke	Luftbewegung
11h 59m 0sec	89,4		
12 1 0	88,3	1,1	Ohne Blasen
3	87,4	0,9	
5	86,5	0,9	
7	85,0	1,5	Mit Blasen
9	83,7	1,3	
11	83,0	0,7	
13	82,1	0,9	Ohne Blasen
15	81,4	0,7	
17	80,7	0,7	
19	79,7	1,0	Mit Blasen
21	78,8	0,9	
23	78,0	0,8	
25	77,1	0,9	Ohne Blasen
27	76,3	0,8	
29	75,7	0,6	
31	74,9	0,8	
33	73,9	1,0	Mit Blasen
35	73,0	0,9	

Also hat das Blättchen in den aufeinander folgenden Perioden ohne und mit Blasen minutlich folgende Strecken durchlaufen:

Ohne Blasen	0,48		0,38		0,39	
Mit „		0,58		0,45		0,47.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Electricitätszerstreuung in bewegter Luft schneller geschieht, als in ruhiger, vermuthlich infolge der grösseren Anzahl der in gleichen Zeiten herangeführten Staubtheilchen, die sich an dem electrischen Körper laden. Jedenfalls ist nicht eine etwaige entgegengesetzte Electrisirung der durch den Blasebalg geschickten Luft als Ursache der schnelleren Zer-

streuung anzusehen; denn die Beschleunigung der Zerstreuung durch das Blasen liess sich ebensogut nachweisen, wenn die Schale (+), als wenn sie (–) geladen war.

Ich bin auf diesen Gegenstand etwas ausführlicher eingegangen, weil ältere Versuche von Matteucci[1]) das entgegengesetzte Resultat ergeben hatten, und weil letzteres — trotz seiner inneren Unwahrscheinlichkeit — Eingang in gute Werke über Electricität gefunden hat.[2]) Ich kann auf Grund meiner mitgetheilten Versuche die Ergebnisse Matteucci's nur für falsch halten.

10. Die wesentlichsten Ergebnisse sind folgende:

1) Aus Hrn. Exner's Versuchen über den Uebergang der Electricität von einer mit Aether gefüllten Schale auf ein anderes Gefäss lässt sich kein Schluss auf die Mitnahme der Electricität durch die Aetherdämpfe ziehen.

2) Versuche über Zerstreuung der Electricität lassen keine Spur einer Mitnahme der E durch die Dämpfe von Wasser oder von Aether erkennen.

3) Beiläufig hat sich ergeben, dass Bewegung der Luft die Electricitätszerstreuung beschleunigt.

Nachdem also die den Blake'schen Ergebnissen scheinbar widersprechenden des Hrn. Exner als hinfällig erwiesen, und die Blake'schen Resultate durch meine gänzlich anders angeordneten Versuche über Zerstreuung vollständig bestätigt sind, darf man behaupten, dass eine Mitnahme der Electricität durch die Dämpfe einer electrisirten Flüssigkeit bisher durchaus nicht nachweisbar ist.

Zu Gunsten dieser Anschauung lässt sich schliesslich nur noch eine allgemeine Ueberlegung anführen, nämlich die: dass die Electricität eines frei schwebenden geladenen Tropfens beim gänzlichen Verdunsten desselben doch an das umgebende gasförmige Medium übergehen muss! Indessen scheint die

1) Matteucci, Ann. de chim. et de phys. (3) **28.** p. 386. 1850.

2) E. Mascart, Handb. d. stat. Electr. Deutsch von Wallentin. **1.** § 41. p. 101. Wien 1883. G. Wiedemann, Die Lehre v. d. Electr. **4.** 2. Abth. p. 610 gibt das Resultat als „unsicher" an.

Verwirklichung dieses gedachten Vorganges mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft zu sein. Zwar erzeugt Hr Linss[1]) zu dem Zwecke mittelst eines isolirten, electrischen Zerstäubungsapparates eine Wolke kleiner geladener Tröpfchen. Alsdann zeigt ein Electrometer vermittelst eines Flammencollectors noch $^1/_4$ Stunde später beträchtliche Ausschläge. Hieraus kann man aber keinen Schluss auf Electrisirung der Zimmerluft ziehen. Denn die electrisirten Tröpfchen können unmöglich reine Flüssigkeit bleiben, sondern sie müssen sofort Staubtheilchen an sich ziehen und, wegen der Benetzung letzterer, mit ihnen verbunden bleiben. Wenn sie dann verdunsten, lassen sie die Staubtheilchen geladen zurück. — In welcher Weise die Electricität eines völlig reinen Flüssigkeitstropfens bei seinem Verdunsten sich der umgebenden Luft mittheilen kann, darüber sind wir zur Zeit gänzlich in Unkenntniss.

Somit glaube ich vollständig bewiesen zu haben, dass eine Theorie der Luftelectricität, welche die Mitnahme der Electricität durch die von der geladenen Erde aufsteigenden Wasserdämpfe zur Grundlage hat, bis jetzt jeder experimentellen Stütze entbehrt.

XIII. *Ueber die Volumenänderung von Gasen beim Mischen; ein Beitrag zur Frage, ob der Druck eines gesättigten Dampfes im Vacuum ein anderer ist, als in einem Gase;*
von Ferdinand Braun.

(Hierzu Taf. VIII Fig. 4.)

---

1. Die Frage, ob die Spannung eines gesättigten Dampfes im luftleeren Raume die gleiche sei, wie in einem Gase, wird von denjenigen Physikern, welche sich mit dem Gegenstande experimentell beschäftigt haben, als noch nicht entschieden angesehen. Die thatsächlich eintretenden Aenderungen werden z. B. von Regnault auf secundäre Einflüsse zurück-

1) Linss, Meteorol. Zeitschr. October 1887. p. 356.

geführt, wobei das Niederschlagen von Flüssigkeit an den Wänden des Dampfraumes eine hervorragende Rolle spielt.

Auf theoretischem Wege scheint es, vorerst wenigstens, nicht möglich, eine Entscheidung herbeizuführen. Bei einer Behandlung mit den Principien der Thermodynamik zerfallen nämlich die Gleichungen stets in je zwei voneinander unabhängige; die eine, welche als gemeinschaftlichen Factor das Quantum der im tropfbaren Zustande vorhandenen Flüssigkeit enthält, sagt direct nichts über die gewünschte Relation aus; die andere, welche sich auf die gasförmigen Bestandtheile bezieht, lässt keine Schlüsse zu, solange man nicht über die Art, wie sich die Gesammtenergie oder -entropie des Gemenges aus derjenigen der ungemischten Bestandtheile zusammensetzt, bestimmte Formulirungen macht. Die Annahmen aber, welche man zu machen hat, setzen schon die Lösung der Frage selber — wenn auch in anderer Form — voraus. Man wird also auf das Experiment zurückverwiesen. Da nun die Theorie keinen Anhalt gibt für die Auswahl von Substanzen, welche am besten geeignet sind, eine Entscheidung zu ermöglichen, so ist man auf Ueberlegung nach Wahrscheinlichkeitsgründen angewiesen. Man darf wohl erwarten, dass diejenigen Gase, welche sich am stärksten in einer Flüssigkeit auflösen, auch auf die Spannkraft des Dampfes den grössten Einfluss ausüben. Wollte man aber mit gesättigten Dämpfen operiren, so würden alle die Einwände, welche gegen die früheren Beobachtungen dieser Art gemacht sind, wieder zur Geltung kommen. Ich habe deshalb versucht, ob der Druck eines dem Condensationspunkte nahestehenden Gases sich beim Mischen mit einem anderen Gase ändere. Da bekannt ist, dass flüssige schweflige Säure und flüssige Kohlensäure sich miteinander mischen, also jedenfalls auch gasförmige Kohlensäure sich beträchtlich in flüssiger schwefliger Säure lösen wird, so habe ich speciell gefragt, ob gasförmige SO_2 (bei 0^0 C. und Atmosphärendruck) beim Mischen mit CO_2 von gleicher Temperatur und gleichem Druck, eine Volumenänderung zeigt. Von denjenigen Einflüssen, welche Regnault anführt, kann hier nicht mehr die Rede sein.

Angenommen, man finde bei 0° eine Aenderung, so ist damit noch nicht direct gesagt, dass dies auch eintreten müsse, wenn die SO_2 als gesättigter Dampf, also noch in Berührung mit Flüssigkeit, welche neue Dampfmengen liefern kann, vorhanden wäre. Denkt man sich aber den Versuch nicht bei 0°, sondern bei höherer Temperatur, aber immer Atmosphärendruck angestellt, so wird die Volumenänderung in dem Maasse kleiner werden, als beide Gase sich dem idealen Zustande nähern. Umgekehrt also auch, wenn man die Temperatur vermindert. So würde man jedenfalls kurz oberhalb derjenigen Temperatur, bei welcher die schweflige Säure sich condensirt, eine grössere Druckänderung finden als bei 0° C. Und man wird daher nach der Continuität der Erscheinungen schliessen dürfen, dass auch die Spannung der gesättigten schwefligen Säure im Gasraume eine andere als im Vacuum ist. — Eine principielle Entscheidung scheint mir also auf diesem Wege möglich; auch über die Grösse des Effects wird man einen ungefähren Anhalt bekommen, wenn auch die Ermittelung einer genauen Zahl nur auf einem mühsamen Wege, nämlich durch Extrapolation aus mehreren Beobachtungsreihen bei verschiedener Temperatur möglich wäre.

Die Frage hat noch ein weiteres Interesse, weil die gleichen Schwierigkeiten, welche unser Problem einer theoretischen Behandlung entgegensetzt, sich in einer Reihe verwandter Aufgaben, z. B. bei der Dissociation von Gasen, wiederholen. Man geht bei ihrer Behandlung von der als erste Annäherung gemachten Hypothese aus, dass die Energie oder Entropie der gemischten Gase gleich der Summe der betreffenden Grössen der Componenten sei. Die Abweichungen, welche Theorie und Beobachtung bisweilen zeigen, rühren wohl theilweise davon her, dass diese Annahme nicht streng erfüllt ist. Insbesondere würde auch hier wieder in Betracht kommen, ob die Componenten im festen oder flüssigen Zustande starke Kräfte aufeinander ausüben. Es schienen mir daher einige Versuche, welche einen Anhalt zur Beurtheilung geben, wie weit derartige Voraussetzungen zulässig sind, von Interesse.

2. Die ersten Beobachtungen wurden mit dem Fig. 4 skizzirten Apparate angestellt. Die Volumina v_1 und v_2 des linken Theiles — ich will ihn den Mischapparat nennen — sind nahezu gleich. Der Apparat communicirt durch ein sehr enges, gezogenes Stahlröhrchen mit dem einen Schenkel eines Quecksilbermanometers M; der andere Schenkel desselben durch ein gleiches Röhrchen mit einem Gefäss, dessen Volum $v_3 = v_1 + v_2$ ist; es soll das constante Volumen heissen. Mischapparat und constantes Volumen sind in Schnee gut verpackt. Die Gasvolumina, welche je mit dem rechten und linken Manometerschenkel communiciren, und welche nicht mit Schnee umgeben werden können, sind nahezu gleich und klein gegen das Volumen v_3. Eine gleiche Temperaturänderung dieser Gase hat daher keinen Einfluss auf die Druckmessungen. Soweit möglich, sind sie noch dicht mit Watte umwickelt. — Der Gang eines Versuches ist nun der folgende: v_1 wird mit trockener SO_2, v_2 mit trockener CO_2 gefüllt, beide bei Atmosphärendruck und 0° C. Der Raum oberhalb des Hahnes H_2, das Manometer, soweit es nicht mit Quecksilber gefüllt ist, und das constante Volumen enthalten trockene CO_2. Durch kurzes Oeffnen der Hähne H_6, H_2, H_7 und H_3 bewirkt man, dass in allen Theilen gleicher Druck hergestellt ist. Sind H_6, H_5 und H_7 wieder geschlossen, so ist man für die Druckmessung nun vollständig unabhängig vom Barometerstand und dessen Schwankungen. Dann wird H_2 und H_3 dauernd geöffnet, und endlich H_4. Ueber diesem Hahne steht eine Quecksilbersäule von ca. 90 mm Länge. Diese fällt jetzt in den unteren Raum und saugt die Röhre voll SO_2, während in der parallel liegenden Röhre CO_2 aufsteigt. Die Gewichtsdifferenz der beiden Gassäulen bringt die Mischung der Gase hervor. Das Manometer zeigt nach Ablauf von 10 Minuten schon eine Druckänderung an, welche nach etwa einer Stunde einen Maximalwerth erreicht, auf dem es stehen bleibt. In der That war der Schluss des Apparates bei den ersten Beobachtungen so vollkommen, dass das Manometer drei Tage lang keine Aenderung mehr anzeigte.

Die Versuche, welche ich mit diesem Apparate Ende

März des vorigen Jahres anstellte, gaben bei Mischung von CO_2 und SO_2 eine Druckzunahme von 0,9 mm, bei H_2 und SO_2 eine Druckzunahme von 2,9 mm. — Die vorgeschrittene Jahreszeit gestattete nicht die Fortsetzung der Beobachtungen; inzwischen war aber gerade das Verhalten von CO_2 gegen SO_2 durch die Pictet'schen Betrachtungen von besonderem Interesse geworden, und ich habe daher die Beobachtungen diesen Winter nochmals aufgenommen.

Der Apparat blieb wesentlich der gleiche. Doch zog ich es vor (was vielleicht nicht einmal zweckmässig ist), die Mischung der Gase dadurch zu bewirken, dass man das untere, leichtere Gas aus seinem Behälter durch Quecksilber in den oberen drängte, dort beide einige Zeit zusammenliess und dann die gemischten Gase wieder auf das gleiche Anfangsvolumen brachte. Diese Operation wurde zur Controle noch ein oder einigemal wiederholt. Die Versuche wurden in einem Raume angestellt, dessen Temperatur dem Nullpunkte sehr nahe lag.

Bezeichnet man mit v das Volumen des Mischapparates, mit p den Barometerstand, welcher beim Schliessen des Apparates herrscht, mit c eine Constante, so ist, solange die Gase noch nicht gemischt sind:

$$vp = cRT,$$

wo R und T bekannte Bedeutungen haben. Während des Mischens tritt eine Aenderung von R ein. Ist v_3 und p_3 Volumen und Druck des constanten Volumens, so gelten die Gleichungen:

$$v\,dp + p\,dv = c\,T\,dR, \quad v_3\,dp_3 + p_3\,dv_3 = o, \quad dv + dv_3 = o.$$

Nennt man δp die am Manometer beobachtete Druckänderung, so ist:

$$\delta p = dp - dp_3,$$

wo positives δp einer Druckzunahme beim Mischen entspricht. Misst man δp in Centimetern Quecksilber, v in C^3 und nennt q den Querschnitt des (rechts und links gleichweiten) Manometerschenkels in C^2, so ist $dv = q\,.\,\delta p/2$. Daher wird:

$$\frac{c\,T\,dR}{v} = \delta p + p\,\frac{q}{2}\left(\frac{1}{v} + \frac{1}{v_3}\right)\delta p$$

oder: $$\frac{dR}{R} = \frac{\delta p}{p}\left\{1 + p\frac{q}{2}\left(\frac{1}{v} + \frac{1}{v_3}\right)\right\}.$$

Die Druckänderung Δp, welche sich somit durch die Mischung der Gase bei constantem Volumen einstellen würde, ist:

$$\Delta p = \frac{dR}{R}p.$$

3. Versuchsresultate[1]). Es war $q = 1{,}65\ C^2$; p im Mittel $= 71\ C$; $v = 315\ C^3$; v_3 für eine Anzahl (mit einem * bezeichneter) Versuche $= 287\ C^3$; für eine andere $= 1494\ C^3$. Die Versuchsergebnisse sind:

Gemischte Gase	δp				Δp	Gesammtmittel der Druckzunahme in Millim. Quecks.	$100\frac{\Delta R}{R}$
CO_2 / SO_2	+0,9*	+0*,9	—		1,25	1,15	0,162
	+0,9	+0,9	+1,0		1,10		
SO_2 / H_2	+2,9*	+2*,95	—	—	4,06	3,94	0,555
	+3,2	+3,15	+3,25	+3,10	3,88		
CO_2 / H_2	+0,6*	+0*,65	—		0,86	0,97	0,137
	+0,92	+0,80	+0,85		1,05		
CO_2 / Luft	+0,25*	—	—		0,35	0,35	0,049
H_2 / Luft	0,00	—	—		—	—	—
N_2 / H_2	+0,17	—	—		0,21	0,21	0,029
N_2 / SO_2	+2,20	+2,10	—			2,63	0,371

4. Was die Bedeutung der Grössen Δp betrifft, so setzt sich diese Druckänderung aus je drei Gliedern zusammen. Wenn sich ein Gas 1 mit dem gleichen Volumen eines

1) Ich füge einige Worte, die Darstellung der Gase betreffend, hinzu: SO_2: aus krystallisirtem unterschwefligsauren Natron, mit etwa dem gleichen bis dreifachen Gewicht Wasser gemengt und concentirter Schwefelsäure in einem höchstens zu $^1/_3$ vom Gemenge erfüllten Kolben. Die Säure fliesst durch einen Trichter, dessen untere Oeffnung nicht direct in die Flüssigkeit taucht, sondern mit einem Probirröhrchen umgeben ist, hinzu. Erwärmen im Wasserbad bis auf ca. 50° C. Waschen mit Wasser oder Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Trocknen durch Perlröhren mit Schwefelsäure. Diese Methode ist sehr empfehlenswerth. Sie liefert einen constanten Strom reinen Gases. — CO_2: Kalkspath, reine Salzsäure, Waschen mit Na_2CO_3-Lösung und Trocknen mit Schwefelsäureperlröhren. — H_2: aus gewöhnlichem Zink mit reiner Schwefelsäure; Waschen mit übermangansaurer Kalilösung; Perlröhre mit concentrirter Kalilauge, dann ebensolche mit Schwefelsäure. — N_2: Böttcher'sche Mischung (chromsaures Kali, salpetrigsaures Kali, salpetersaures Ammoniak). Waschen mit pyrogallussaurem Kali; Perlröhre mit Schwefelsäure.

Gases 2 mischt, so dehnt sich jedes auf das doppelte Anfangsvolumen aus; war p der beiden gemeinschaftliche Anfangsdruck, so würde jedes, wenn es dem Mariotte'schen Gesetz streng folgte, auf den Partialdruck $p/2$ kommen. Davon werden aber Abweichungen stattfinden, sodass das erste Gas den Druck $p/2 + \delta_1$, das zweite den Druck $p/2 + \delta_2$ erreicht. Dazu kann sich noch eine von der gegenseitigen Einwirkung der Gasmolecüle herrührende Druckänderung d_{12} gesellen. Dann ist das oben angegebene $\Delta p = \delta_1 + \delta_2 + d_{12} = a_{12}$. Die Grösse, welche wir hier suchen, ist d_{12}.

Für die Grössen δ lagen bis vor kurzem nur wenig Beobachtungen vor. Nur über SO_2 existirten zwei verwendbare Beobachtungsreihen von Regnault[1]), eine von 1341 bis 572, die andere von 558 bis 388 mm Druck reichend; sie beziehen sich auf die Temperatur $+ 7{,}7^0$ und sind leider nicht mit ungeändertem Gasquantum ausgeführt. Schliesst man aber dieselben aneinander an, so berechnet sich, dass, wenn man das beim Druck 720 mm gemessene Anfangsvolumen sich verdoppeln lässt, der Druck nicht auf 360, sondern nur auf 365,5 mm sinkt. Einer privaten Mittheilung von Hrn. Fr. Fuchs verdanke ich die Angabe, dass dasselbe Gas bei 0^0 und dem Anfangsdruck 710, ausgedehnt auf das doppelte Volumen, nicht den Druck 355, sondern 359,1 annimmt. Von Hrn. Fuchs[2]) ist auch atmosphärische Luft, CO_2 und neuerdings H_2 untersucht worden. Ich will nun bezeichnen als:

Gas	1	2	3	4
	SO_2	CO_2	Luft	H_2.

Dann hat man die Gleichungen:

$$(1) \qquad \begin{cases} \delta_1 + \delta_2 + d_{12} = a_{12}; & \delta_1 + \delta_3 + d_{13} = a_{13} \\ \delta_1 + \delta_4 + d_{14} = a_{14}; & \delta_2 + \delta_3 + d_{23} = a_{23} \\ \delta_2 + \delta_4 + d_{24} = a_{24}; & \delta_3 + \delta_4 + d_{34} = a_{34}, \end{cases}$$

und in diesen wäre:

1) Regnault, Mém. de l'Inst. de l'Ac. d. sc. **26.** p. 254.

2) Fr. Fuchs, Progr. d. k. bayer. Realschule zu Kempten. 1886—87. Kempten bei Hartmann.

$$\begin{array}{llll} \delta_1 = +5,5 & \text{(Regnault)} & a_{12} = +1,15 \\ = +4,1 & \text{(Fuchs)} & a_{14} = +3,94 \\ \delta_2 = +0,93 & \text{(Fuchs)} & a_{24} = +0,97 \\ \delta_3 = -0,22 & \text{(Fuchs)} & a_{23} = +0,35 \\ \delta_4 = 0 & \text{(Fuchs)} & a_{34} = 0. \end{array}$$

Nimmt man für Stickstoff das δ der Luft, so wäre noch (ich klammere diese Werthe ein):

$$a_{34} = +(0,21) \quad a_{13} = +(2,63).$$

Kürze halber sollen die Grössen d als „Druckänderung durch Molecularkräfte" bezeichnet werden. Dann ergeben sich, je nachdem man den Regnault'schen oder Fuchs'schen Werth für das δ der SO_2 nimmt (in der Tabelle durch R und F angedeutet).

Druckänderung durch Molecularkräfte:

SO_2 / CO_2	− 5,28 mm (R)	Druckabnahme
	− 3,88 „ (F)	
SO_2 / H_2	− 1,56 „ (R)	„
	− 0,16 „ (F)	
SO_2 / N_2	(− 2,67) „ (R)	„
	(− 1,27) „ (F)	
CO_2 / Luft	− 0,36	„
CO_2 / H_2	+ 0,04	Druckzunahme
H_2 / Luft	+ 0,22	„
H_2 / N_2	(+ 0,43)	„

Die Gasmolecüle üben also bei Partialdrucken von weniger als einer halben Atmosphäre noch sehr merkliche Kräfte aus. Von besonderem Interesse scheint mir die beträchtliche Druckabnahme von SO_2/CO_2. — Denkt man sich in SO_2 die Hälfte der Molecüle weggenommen und durch CO_2-Molecüle ersetzt, so fällt der Druck um 4 mm Quecksilber. Man kann dies auch so ausdrücken, dass man sagt, die Anziehungskraft von SO_2 und CO_2 gegeneinander ist grösser, als die der SO_2-Molecüle untereinander. Das Gleiche würde auch noch gelten für SO_2/H_2, CO_2/Luft und SO_2/N_2.

5. Ich möchte an das Vorstehende noch eine weitere Bemerkung knüpfen. Wenn man mit dem Gleichungsystem (1) noch verbindet ein System:

$$\delta_1 - \delta_2 = b_{12} \quad \delta_1 - \delta_3 = b_{13} \quad \delta_1 - \delta_4 = b_{14},$$

und annimmt, dass alle a, b und ein einziges δ bekannt seien, so lassen sich alle anderen δ und d berechnen.

Die Grössen b lassen sich aber mit grosser Schärfe bestimmen. Es genügt dazu, in zwei Apparate, welche ähnlich dem obigen Mischapparat construirt sind, die Gase 1 und 2 einzuführen und ihre Volumina in gleicher Weise zu vervielfachen. Man hat dann nur kleine Druckdifferenzen direct zu beobachten, wodurch eine erheblich grössere Genauigkeit erreicht wird, als wenn dieselbe aus der Differenz grosser, je einzeln gemessener Drucke ermittelt werden soll.

Wenn wir diese Abweichungen d und δ für chemisch-physikalische Schlüsse verwerthen wollen, so ist es jedenfalls die erste Aufgabe, dieselben mit grösserer Genauigkeit zu messen, als Quecksilbermanometer gestatten. Ich habe einige dahin zielende Versuche gemacht und möchte mir gestatten, auf eine als Manometerflüssigkeit, wie mir scheint, sehr geeignete Substanz hinzuweisen. Es kommt bei einer solchen darauf an, dass sie neben kleinem specifischen Gewicht geringe Dampfspannung besitzt, chemisch indifferent ist und stets gleichmässig benetzt. Ist letzteres nicht der Fall, so entstehen in Röhren von etwa 2 mm Durchmesser oft Einstellungsfehler von 2 mm. Die meisten hoch siedenden organischen Substanzen leiden an letzterem Uebelstande. Dagegen zeigt denselben in keiner bemerkbaren Weise der im Handel als „weisses Vaselinöl“ gehende Körper. Es stellt sich in Röhren, welche einen Durchmesser von weniger als 2 mm haben, zwar langsam, aber doch mit einer solchen Schärfe ein, dass eine Höhendifferenz von wenigstens $^1/_{50}$ mm mit voller Sicherheit zu garantiren ist. Dies entspricht einer Druckdifferenz von etwa $^1/_{800}$ mm Quecksilber. Sein Siedepunkt liegt nahe dem des Quecksilbers. Sein Lösungsvermögen für Gase scheint gering zu sein.

Da die Grössen δ bisher nicht genauer gemessen sind, als die von mir bestimmten kleinen Druckänderungen, so habe ich mich mit Quecksilbermanometer begnügt. Es muss aber möglich sein, mittelst solcher Differenzmethoden die in Frage stehenden Grössen mit solcher Schärfe zu ermitteln, dass man hoffen darf, auf diesem Wege über die gegenseitige

Einwirkung der Substanzen in dem sehr verdünnten Zustande Aufschlüsse zu erhalten, welche ihrerseits wieder mit dem Verhalten in stark verdünnten Lösungen verglichen werden können.

6. Was nun endlich die Ausgangsfrage betrifft, so schliesse ich, dass die Spannung eines gesättigten Dampfes in einem Gase, auch wenn alle störenden Einflüsse vermieden sind, nicht immer gleich der im Vacuum ist. Speciell würde diejenige der schwefligen Säure bei ihrem Siedepunkt kleiner sein in CO_2 um mindestens 3,9 mm, in Stickstoff um 1,3 mm.

Tübingen, April 1888.

XIV. *Ausdehnung, Compressibilität und specifische Wärme von Chlorkalium- und Chlorcalciumlösungen; von Joseph Drecker.*

Untersucht man die specifische Wärme einer Lösung oder einer Mischung, so ergibt sich in den meisten Fällen, dass das Resultat verschieden ist von der mittleren, aus den Bestandtheilen der Lösung berechneten specifischen Wärme. Es ist nun möglich, dass diese Aenderung der specifischen Wärme darin ihren Grund hat, dass die zur Ausdehnung zu leistende innere Arbeit (die äussere Arbeit können wir bekanntlich bei flüssigen Körpern vernachlässigen), bei den Lösungen und Mischungen eine andere ist, als wenn die Körper gesondert sich ausdehnen. Wäre die Aenderung der specifischen Wärme einzig die Folge dieser verschiedenen Ausdehnungsarbeit, so müssten die specifischen Wärmen bei constantem Volumen gleich den berechneten sein.

Im 20. Bande dieser Annalen habe ich die specifischen Wärmen bei constantem Volumen einer grösseren Anzahl von Flüssigkeitsgemischen aus der beobachteten Ausdehnung und Compressibilität und der bekannten specifischen Wärme bei constantem Druck bestimmt. Es zeigte sich,

dass die specifischen Wärmen bei constantem Volumen weniger verschieden sind von den aus den Bestandtheilen berechneten, aber der ganze Unterschied zwischen beobachteten und berechneten specifischen Wärmen wird durch die Verschiedenheit der Ausdehnungsarbeit nicht erklärt.

Im Folgenden gebe ich nun die Resultate gleicher Versuche betreffs einiger Salzlösungen. Die Versuche wurden ausgeführt im physikalischen Laboratorium der hiesigen Technischen Hochschule, mit Ausnahme derer über die specifischen Wärmen, welche ich während der Herbstferien 1886 im physikalischen Laboratorium des Musée Teyler in Haarlem ausführte.[1]) Da ich durch Berufsarbeiten sehr in Anspruch genommen bin, kann ich erst jetzt die Beobachtungen veröffentlichen, welche ich aus demselben Grunde bisher leider nicht, wie es meine Absicht war, über eine grössere Reihe von Lösungen verschiedener Salze ausdehnen konnte.

Die untersuchten Salzlösungen.

Es wurden sieben Lösungen von Chlorkalium und sieben Lösungen von Chlorcalcium untersucht. Die Bestimmung des Procentgehaltes der Chlorkaliumlösungen wurde durch Wägung des verwandten, scharf getrockneten Salzes und des Wassers bestimmt. Bei der Herstellung der Chlorkalciumlösungen würde diese Methode zu ungenaue Resultate liefern wegen der Schwierigkeit, das Salz wasserfrei herzustellen. Es wurde daher der Procentgehalt dieser Lösungen durch Titriren mit Silbernitrat bestimmt. Die im Folgenden angegebenen Procentgehalte bedeuten die Gewichtsmengen wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.

Versuche über Ausdehnung.

Die Ausdehnung der in Frage kommenden Salzlösungen wurde im Piëzometer untersucht, und zwar (einzelne Fälle

1) Den Leitern beider Institute, dem Hrn. Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Wüllner und dem Hrn. Dr. van der Ven, durch deren bereitwilligstes Entgegenkommen mir die Ausführung der Versuche ermöglicht wurde, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Der Verfasser.

ausgenommen) mit derselben Füllung, welche später zu den Compressionsversuchen diente. Die Piëzometer hatten dieselbe Form, wie das früher von mir gebrauchte. Dieselben waren sehr sorgfältig calibrirt und ihr Ausdehnungscoëfficient aus der darin beobachteten scheinbaren Ausdehnung des Wassers sowohl wie des Quecksilbers und den bekannten wahren Ausdehnungscoëfficienten dieser Körper berechnet. Als Ausdehnungscoëfficient des Piëzometers II ergab sich die Zahl 0,000 030 5, resp. 0,000 030 0 aus zwei Versuchsreihen für Temperaturen zwischen 20 und 40°.

Als Capacität der Capillaren ergab sich 0,000 338 2 aus der Beobachtung mit Quecksilber, 0,000 339 6 ccm pro mm aus der Beobachtung mit Wasser. Das Verhältniss des Volumens pro Millimeter der Capillaren zum Gesammtvolumen war 0,000 006 138 bis 0,000 006 152, je nach der Lage des betreffenden Theilstriches auf der Capillaren. Es wurde nun im Wasserbad das Volumen der Lösungen bei drei bis vier verschiedenen Temperaturen abgelesen. Die angewandten Thermometer waren in $^1/_{50}{}^0$ getheilt und wurden wiederholt mit einem Normalthermometer verglichen. Aus je drei Beobachtungen wurden alsdann die Constanten der Formel:

$$v_t = v_o(1 + at + bt^2)$$

berechnet, nachdem ausserdem noch die Dichte der Lösung bei einer Temperatur bestimmt war. Die Resultate der Beobachtung geben die Columnen 2, 3, 4 der folgenden Tabellen. In der ersten Columne findet sich der Procentgehalt, in der fünften der Ausdehnungscoëfficient bei 20°, $\alpha_{20} = a + 40b$, in der sechsten die Temperaturgrenzen, zwischen welchen die Beobachtungen angestellt waren, in runden Zahlen, in der siebenten die Dichte bei der in der achten verzeichneten Temperatur.

Ausdehnung der Chlorkaliumlösungen.

p	v_o	a	b	α_{20}		δ_t	t
2,49	0,9829	−0,0000027	0,000005749	0,000228	10—23°	1,01576	16,90
4,40	0,9673	+0,0000645	0,000004537	0,000246	14—23	1,0320	13,84
8,28	0,9458	0,0001379	0,000003510	0,000278	15—22	1,0543	15,00
13,02	0,9176	0,0001260	0,000004555	0,000308	15—23	1,0867	15,00
16,75	0,8947	0,0002614	0,000001632	0,000327	14—23	1,1129	15,00
24,31	0,8523	0,0002695	0,000002080	0,000353	16—25	1,1680	15,00

Ausdehnung der Chlorcalciumlösungen.

p	v_0	a	b	α_{20}		δ_t	t
5,8	0,95188	0,00007878	0,0000042742	0,0002497	18—25°	1,0457	22,8
9,9	0,93193	0,00012340	0,0000039090	0,0002798	13—24	1,0706	13,08
17,8	0,86341	0,00020386	0,0000033228	0,0003368	18—25	1,1500	23,3
24,1	0,81823	0,00028827	0,0000021213	0,0003731	17—24	1,2135	19,5
30,2	0,77847	0,00034700	0,0000014591	0,0004054	17—24	1,2725	23,3
35,4	0,74690	0,00037945	0,0000012772	0,0004305	18—26	1,3245	25,0
40,9	0,71389	0,00042383	0,0000008571	0,0004581	17—24	1,3867	22,0

Für Wasser ergibt sich aus der bekannten Kopp'schen Formel für die Ausdehnung zwischen 0 und 25° $\alpha_{20} = 0{,}000\,203$.

Die in vorstehenden Tabellen mitgetheilten Werthe für α_{20} lassen sich wiedergeben durch folgende Formeln, in welchen p den Procentgehalt bedeutet. Wie die Zusammenstellung zeigt, ist die Uebereinstimmung zwischen den nach der Formel berechneten und den beobachteten Zahlen eine befriedigende.

Formel für die Chlorkaliumlösungen:

$$\alpha_{20} = 0{,}000\,203 + 0{,}000\,010\,3\,p - 0{,}000\,000\,17\,p^2,$$

Formel für die Chlorcalciumlösungen:

$$\alpha_{20} = 0{,}000\,203 + 0{,}000\,008\,39\,p - 0{,}000\,000\,054\,p^2.$$

Chlorkalium:

	p	2,49	4,40	8,28	13,02	16,75	24,31
$10^6 . \alpha_{20}$	berechnet	228	245	277	308	328	353
$10^6 . \alpha_{20}$	beobachtet	228	246	278	308	327	353
	Differenz	0	+1	+1	0	−1	0

Chlorcalcium:

	p	5,8	17,8	24,1	30,2	35,4	40,9
$10^6 . \alpha_{20}$	berechnet	250	335	374	408	433	456
$10^6 . \alpha_{20}$	beobachtet	250	337	373	405	430	458
	Differenz	0	+2	−1	−3	−3	+2

Die specifische Wärme der Salzlösungen.

Für die specifische Wärme von Chlorkaliumlösungen liegen bereits Beobachtungen vor, und zwar von Schüller[1]), Thomson[2]) und Winkelmann.[3]) Die von Winkelmann angegebenen Werthe liegen zwischen denen von Schüller und

1) Schüller, Pogg. Ann. **136.** p. 235. 1869.
2) Thomson, Pogg. Ann. **142.** p. 337. 1871.
3) Winkelmann, Pogg. Ann. **149.** p. 1. 1873.

Thomson. Winkelmann hat aus seinen Beobachtungen eine Formel abgeleitet, welche die beobachteten Werthe mit grosser Genauigkeit wiedergibt. Die Formel lautet:

$$c = 0{,}9965 - 0{,}011\,491\,p + 0{,}000\,108\,6\,p^2.$$

In dieser Formel bedeutet p die Gewichtsmenge Salz auf 100 Theile Wasser. Nach Umrechnung der von mir angegebenen Procente in 100 Theilen der Lösung in solche bezogen auf 100 Theile Wasser habe ich für die von mir angewandten Chlorkaliumlösungen die specifische Wärme nach dieser Formel berechnet. Es ergibt sich:

p	2,49	4,40	8,28	13,02	16,75	19,97	24,31
c	0,968	0,946	0,902	0,849	0,809	0,777	0,739

Die specifischen Wärmen von Chlorcalciumlösungen sind meines Wissens bisher noch nicht mitgetheilt worden, mit Ausnahme einer Angabe Thomson's für eine Lösung von sehr geringem Procentgehalt. Ich habe deshalb die specifischen Wärmen dieser Lösungen nach der von Wüllner[1]) modificirten Kopp'schen Methode selbst bestimmt, und gebe in nachstehenden Tabellen die Resultate meiner Beobachtung. Nach der genannten Methode findet man die specifische Wärme der Flüssigkeit nach der Gleichung:

$$c = \frac{\Pi\,(t + \Sigma\Delta_t - \delta) - \pi\,(T - t)}{p\,(T - t)}.$$ [2])

In dieser Gleichung bedeutet:

Π den Wasserwerth des gefüllten Calorimeters mit Rührer und eingetauchtem Theil des Thermometers,

π den Wasserwerth des Gläschens,

δ Anfangs- und t Endtemperatur des Calorimeters,

T Anfangstemperatur des Gläschens,

$\Sigma\Delta_t$ die Temperaturcorrection infolge der Ausstrahlung.

---

1) Bettendorf und Wüllner, Pogg. Ann. **133.** p. 293. 1868.

2) Die genauere Correction wegen der Strahlung, welche bei der Bestimmung der specifischen Wärme von schlechtleitenden Substanzen nothwendig wird, erfordert die Anwendung einer complicirteren Formel (Wüllner, Experimentalphysik, 4. Aufl. **3.** p. 444). Bei obigen Bestimmungen war die Anwendung derselben nicht nöthig, da die dritte Ziffer dadurch nicht mehr geändert würde.

Bei sämmtlichen Versuchen war:

$$\Pi = 83{,}16, \quad \pi = 0{,}81.$$

Lösung Nr. 1. $p = 5{,}642$; Procentgehalt 58.

T	t	δ	$\Sigma\Delta_t$	c
77,81	22,720	18,708	+0,013	0,933
76,54	22,614	18,675	+0,029	0,940
78,45	23,385	19,417	+0,067	0,936
86,64	23,928	19,340	+0,012	0,937
80,12	23,420	19,275	−0,016	0,932
80,62	23,323	19,100	−0,022	0,936
75,68	23,032	19,140	−0,033	0,936
92,52	24,598	19,677	+0,064	0,938

Mittel $c = 0{,}936$

Lösung Nr. 2. $p = 5{,}707$; Procentgehalt 17,8

T	t	δ	$\Sigma\Delta_t$	c
78,17	22,240	18,633	−0,040	0,787
77,47	22,510	18,986	−0,012	0,789
77,92	22,098	18,495	−0,040	0,789
77,07	22,348	18,831	−0,010	0,791
79,45	22,460	18,789	−0,030	0,789

Mittel $c = 0{,}789$

Lösung Nr. 3. $p = 6{,}425$; Procentgehalt 24,1

T	t	δ	$\Sigma\Delta_t$	c
77,70	22,303	18,621	−0,013	0,731
77,03	22,175	18,525	−0,017	0,731
77,43	22,282	18,620	−0,012	0,731
77,27	22,324	18,690	−0,009	0,728
76,64	22,408	18,818	−0,014	0,729
76,88	22,581	19,040	−0,010	0,727

Mittel $c = 0{,}729$

Lösung Nr. 4. $p = 5{,}857$; Procentgehalt 30,2

T	t	ϱ	$\Sigma\Delta_t$	c
78,24	23,498	20,399	+0,072	0,684
80,07	23,750	20,549	+0,065	0,685
79,17	23,756	20,595	+0,065	0,688
80,21	22,742	19,400	−0,012	0,684

Mittel $c = 0{,}685$

Lösung Nr. 5. $p = 6{,}975$; Procentgehalt 35,4.

T	t	δ	$\Sigma\Delta_t$	c
79,42	23,537	19,971	−0,012	0,655
78,84	22,780	19,106	−0,021	0,660
80,77	23,559	19,830	−0,017	0,657
79,51	22,976	19,283	−0,023	0,657
78,34	23,170	19,571	−0,019	0,657
82,11	23,464	19,653	−0,016	0,655

Mittel $c = 0{,}657$

Lösung Nr. 6. $p = 7{,}070$; Procentgehalt 40,9.

T	t	δ	$\Sigma\Delta_t$	c
81,05	24,600	21,093	0,087	0,634
80,92	23,560	19,952	0,085	0,643
80,93	23,822	20,231	0,085	0,643
79,87	26,490	23,338	0,227	0,630
81,22	21,926	18,592	0,049	0,633
79,52	22,256	19,064	−0,016	0,634

Mittel $c = 0{,}636$

Die gefundenen Werthe lassen sich wiedergeben durch folgende Gleichung, in welcher p die Gewichtsmenge Salz in 100 Theilen der Lösung angibt. Die Differenzen liegen, wie die Zusammenstellung zeigt, innerhalb der Grenzen der Genauigkeit. Bei der Aufstellung der Gleichung habe ich darauf verzichten müssen, die erste Constante = 1 zu setzen. Die-

selbe würde der Einheit näher liegen, wenn man den Procentgehalt bezöge auf 100 Theile Wasser. Die Formel hat also nur Gültigkeit für Lösungen, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtung liegen. Es ergab sich:

$$c = 1{,}022 - 0{,}01603p + 0{,}00016p^2.$$

Procentgehalt	Specifische Wärme gefunden	Specifische Wärme berechnet	Differenz
5,7	0,936	0,935	+0,001
17,8	0,789	0,788	+0,001
24,1	0,729	0,730	−0,001
30,2	0,685	0,685	0
35,4	0,657	0,656	+0,001
40,9	0,636	0,636	0

Compressibilität der Salzlösungen.

Die Beobachtungsmethode war dieselbe, wie bei meinen Versuchen über Compressibilität von Flüssigkeitsgemischen. Sie findet sich in der schon genannten Abhandlung[1]) ausführlich beschrieben. Eine Aenderung erlitt nur das Manometer. Dasselbe erhielt an seinem unteren Ende eine Erweiterung, und der obere Theil des Rohres wurde enger genommen, als es früher der Fall war. Die Verhältnisse waren so gewählt, dass das Quecksilber etwa bei einem Druck von 5 Atmosphären bis in den oberen engen Theil hineinragte. Dadurch wurde die Genauigkeit der Ablesung so gross, als bei einem ganz cylindrischen Manometer von fünffacher Länge. Dieser Kunstgriff ist meines Wissens zuerst angewandt worden von Amagat.[2]) Da ich durch meine früheren Versuche gezeigt habe, dass zur Bestimmung des Compressionscoëfficienten nur die Beobachtung der momentanen Volumenänderung bei der Compression oder Dilatation erforderlich ist, vorausgesetzt, dass der Ausdehnungscoëfficient und die specifische Wärme der Flüssigkeit bekannt sind, so habe ich für die Salzlösungen nur die momentane Dilatation beobachtet. Besonders erwähnt werden aber muss, dass, im Gegensatz zu

1) Drecker, Wied. Ann. **20.** p. 870. 1883.
2) Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) **11.** p. 520. 1877.

den früher untersuchten Flüssigkeitsgemischen, bei den Salzlösungen absolut erforderlich war, dass dieselben vor dem Einfüllen in das Piëzometer von der absorbirten Luft möglichst befreit wurden. Wie eine Anzahl Vorversuche zeigte, wird nämlich regelmässig durch wiederholte Druckänderung im Piëzometer Luft ausgeschieden, wenn das Auskochen unterlassen ist, und dadurch die Beobachtung der Compressibilität unmöglich gemacht. Das Auskochen wurde unmittelbar vor dem Einfüllen in das Piëzometer an einem Rückflusskühler vorgenommen. Der Procentgehalt der Lösungen wurde durch das Kochen nicht geändert, da sich durch Wägung ergab, dass der Verlust durch Kochen nur ganz minimal (etwa 0,1 g auf 250 g) war. Bei den Chlorcalciumlösungen käme ein etwaiger Fehler ganz in Wegfall, weil der Procentgehalt dieser Lösungen erst nach jener Operation durch Titriren bestimmt wurde.

Zu den Versuchen wurden zwei Piëzometer Nr. I und II gebraucht, deren Dimensionen folgende waren: Piëzometer Nr. I, Inhalt von 1 mm der Capillaren 0,000 337 8 ccm oder in Bruchtheilen des Gesammtvolumens 0,000 006 87 bis 0,000 006 88, Piëzometer Nr. II, Inhalt von 1 mm der Capillaren 0,000 338 2 ccm oder in Bruchtheilen des Gesammtvolumens 0,000 006 14 bis 0,000 006 15, je nachdem das betreffende Millimeter in der Nähe des Gefässes oder in der Nähe der offenen Enden der Capillaren genommen wurde.

Die Abweichungen der einzelnen Beobachtungswerthe vom Mittel betragen durchschnittlich bei sämmtlichen 42 Versuchsreihen 0,51 Proc. Die grössten Abweichungen kommen vor bei der Versuchsreihe für die 19,97procentige Chlorkaliumlösung bei 25,7°. Bei dieser, sowie bei allen Versuchen älteren Datums war das oben beschriebene verbesserte Manometer noch nicht im Gebrauch. Wo dasselbe zur Anwendung kam, überschreiten die Abweichungen vom Mittel nirgends 0,4 Proc. In den folgenden Tabellen theile ich die Daten der Beobachtungen für die eben genannte Chlorcalciumlösung, sowie je einer Reihe für eine Chlorcalciumlösung und Wasser ausführlich mit. Diese Tabellen geben gleichzeitig eine Uebersicht über die Grösse des angewandten Druckes.

Bei den Versuchen mit Chlorcalciumlösung und Wasser fand das verbesserte Manometer Anwendung.

Chlorkaliumlösung Nr. 5.
Piëzometer Nr. I.
Procentgehalt 19,97. Temp. 25,7°.

Nr. d. Vers.	*mm*	*s*	$10^7 . D_{mo}$
159	5074	30,1	310
160	5146	30,5	311
161	5260	30,6	304
162	4217	26,5	321
163	4242	26,1	322
164	4092	23,8	305
165	3234	19,2	310
166	5042	30,3	314
167	5273	31,1	309
168	5414	32,1	310
169	5389	32,3	313
170	3101	18,9	319
171	3255	19,0	305
172	1889	11,2	311
173	1821	10,8	310
174	1866	11,1	311
175	1259	7,7	320
176	1231	7,3	310
177	4303	25,1	305
178	4792	28,5	311
		Mittel	311

Chlorcalciumlösung Nr. 7.
Piëzometer Nr. II.
Procentgehalt 9,9. Temp. 18,8°.

Nr. d. Vers.	*mm*	*s*	$10^7 . D_{mo}$
404	11730	92,0	366
405	12680	99,7	367
406	7700	60,9	369
407	11890	92,8	365
408	7999	62,8	367
409	13530	107,1	370
410	7901	62,2	368
411	12130	95,8	369
412	10990	86,1	366
		Mittel	367,4

Wasser.
Piëzometer Nr. II. Temp. 22,3°.

420	11880	109,9	431
421	6545	60,9	434
422	14780	137,0	432
423	14540	135,8	436
424	6413	59,8	435
425	10660	99,4	435
426	10540	97,6	432
427	12000	112,2	436
428	14980	139,1	433
429	10830	100,8	434
		Mittel	433,8

In der ersten Columne vorstehender Tabellen steht die Nummer des Versuches, in der zweiten der angewandte Druck in Millimetern Quecksilber, in der dritten die entsprechende Volumenänderung der Flüssigkeit, ausgedrückt in Millimetern der Capillaren des Piëzometers, in der vierten die momentane Dilatation bezogen auf den Druck einer Atmosphäre.

Im übrigen beschränke ich mich darauf, in den folgenden Tabellen die Mittelwerthe der einzelnen Versuchsreihen mitzutheilen. Die letzte Horizontalreihe gibt die durch lineare Interpolation berechnete momentane Dilatation bei 20°.

Chlorkaliumlösungen:

Procentgehalt	2,49		4,40		8,28		12,65	
$10^7 . D_{mo}$	10,2°	441	14,7°	411,5	14,6°	388	11,5°	358
	14,4	434	22,7	407	22,1	381	19,1	354
	17,4	427					23,0	348
	21,9	419						
$10^7 . D_{mo}$ bei 20°		422		408		383		353

Procentgehalt	13,02		16,75		19,97		24,31	
$10^7 . D_{mo}$	15,8°	351	14,4°	333	18,4°	307	14,6°	285
	24,0	345	15,2	332	25,7	311	15,7	286
			22,2	333			16,5	288
							23,2	294
$10^7 . D_{mo}$ bei 20°		347		333		308		291

Chlorcalciumlösungen:

Procentgehalt	5,8		9,9		17,8		24,1	
$10^7 . D_{mo}$	17,8°	396	13,4°	372	18,6°	305	17,1°	264
	25,3	387	18,8	367	24,4	302	24,0	267
			21,5	364,5				
$10^7 . D_{mo}$ bei 20°		393		365		304		265

Procentgehalt	30,2		35,4		40,9	
$10^7 . D_{mo}$	17,1°	243	18,1°	216	17,4°	200
	25,4	244	24,5	219	23,6	201
$10^7 . D_{mo}$ bei 20°		243		217		200

Wasser:

t	16,0°	16,8°	17,4°	22,3°	25,2°	20°
D_{mo}	444	442	441	434	428	438

Um aus diesen Zahlen die scheinbare Compressibilität der Lösungen zu erhalten, ist, wie ich a. a. O. gezeigt und durch Versuche bestätigt habe, zu der Grösse D_{mo} zu addiren $(\alpha_t . \tau)/(1 + \alpha_t . t)$. Die Grösse τ in diesem Ausdruck bedeutet die durch Compression hervorgerufene Temperaturerhöhung, resp. die bei der Dilatation eintretende Temperaturerniedrigung. Sie wird bestimmt durch die Thomson'sche Gleichung:

$$\tau = \frac{d_t}{d_p} = \frac{A\,T}{c_p}\left(\alpha + t\,\frac{d_v}{d_t}\right) v_0.$$

Die Grössen der rechten Seite der Gleichung sind sämmtlich bekannt. Es ist $A = \frac{1}{424}$, c_p die specifische Wärme bei constantem Druck, $T = 293$; da ich alle Werthe auf die Temperatur 20° bezogen habe, und der in der Klammer stehende Ausdruck die oben angegebene Grösse α_{20}, v_0 ist in Cubicmetern pro Kilogramm auszudrücken, also sind die früher für

v_0 gegebenen Werthe durch 1000 zu dividiren, und endlich ist, da die Druckänderung 1 Atmosph. beträgt, die rechte Seite noch mit 10334 zu multipliciren. Das Resultat der Rechnung gibt folgende Tabelle. D_{to} ist die totale scheinbare Compressibilität.

Chlorkaliumlösungen:

Procentgehalt	2,49	4,40	8,28	13,02	16,75	19,97	24,31
τ	0,00165	0,00179	0,00207	0,00238	0,00259	0,00275	0,00291
$\alpha\tau/(1+20\alpha).10^7$	3,7	4,4	5,7	7,3	8,4	9,3	10,2
$10^7.D_{to}$	426	412	389	354	341	317	301

Chlorcalciumlösungen:

Procentgehalt	0	5,8	9,9	17,8	24,1	30,2	35,4	40,9
τ	0,00145	0,00181	0,00212	0,00263	0,00298	0,00324	0,00349	0,00367
$\alpha\tau/(1+20\alpha).10^7$	2,9	4,5	5,9	8,8	11,1	13,0	14,9	16,7
$10^7.D_{to}$	441	397	371	313	276	256	232	217

Die Zahlen der letzten Horizontalreihen vorstehender beiden Tabellen geben uns also die scheinbare Compressibilität der untersuchten Lösungen. Ehe ich aus diesen Resultaten weitere Folgerungen ziehe, will ich eine Vergleichung anstellen zwischen den von anderen Beobachtern gefundenen Werthen für die scheinbare Compressibilität und den vorstehenden. Aus den zahlreichen Versuchen der Herren Röntgen und Schneider[1]) ergeben sich nur wenige zu vergleichende Zahlen, nämlich zwei für Chlorkaliumlösungen und eine für Wasser. Da die Lösungen im Procentgehalt nicht mit den von mir untersuchten übereinstimmen, habe ich aus den angegebenen Werthen für eine 9,90- und eine 4,88procentige Lösung durch lineare Interpolation die Werthe für die zunächstliegenden, von mir untersuchten Lösungen vom Procentgehalt 8,28 und 4,40 berechnet. Es ergeben sich die Zahlen 0,875 resp. 0,927 für die relative Compressibilität oder $10^{-7}.383$ und $10^{-7}.406$ für die absolute scheinbare Compressibilität. Jede der beiden Zahlen weicht um sechs Einheiten der dritten Stelle von den von mir gefundenen ab, eine Differenz, welche noch um etwa ein bis zwei Einheiten derselben Stelle vergrössert wird, wenn man die Verschiedenheit der Beobachtungstemperatur berücksichtigt. Für die

1) Röntgen und Schneider, Wied. Ann. 29. p. 165. 1886.

scheinbare Compressibilität des Wassers geben die genannten Herren die Zahl $10^{-7}.438$ bei der Temperatur 17,84°, während sich aus meinen Versuchen durch Interpolation bei derselben Temperatur $10^{-7}.443$ ergibt. Auch hier ist wiederum die von mir gefundene Zahl grösser, und zwar um fünf Einheiten der letzten Stelle. Die Abweichungen betragen also im Mittel ungefähr 1,5 Proc. Bei der ziemlich gleich bleibenden Differenz zwischen den beobachteten Zahlen liegt jedoch die Vermuthung nahe, dass auch diese immerhin nicht sehr bedeutende Abweichung ihren Grund haben könne in der verschiedenen Compressibilität der Piëzometer; denn streng genommen sind scheinbare Compressibilitäten nur vergleichbar, wenn sie in denselben Piëzometern beobachtet wurden. Ferner hat Hr. Schumann[1]) eine grosse Reihe von Versuchen über Compressibilität von Salzlösungen mitgetheilt. Darunter finden sich auch Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium. Die in dieser Arbeit enthaltenen Zahlen sind bald grösser, bald kleiner als die meinigen. Der Unterschied beträgt einige mal über 10 Proc. Auf eine genaue Zusammenstellung der Zahlen des Hrn. Schumann mit den meinigen, wozu eine Interpolation auf gleichen Procentgehalt erforderlich wäre, habe ich verzichtet; ich bemerke nur noch Folgendes. Die von Hrn. Schumann gefundene Anomalie verdünnter Chlorkalium- und Chlorcalciumlösungen, bei 15° eine grössere Compressibilität zu besitzen als das Wasser, hat mich veranlasst, nachträglich noch die in den obigen Tabellen mit aufgeführte Chlorkaliumlösung vom Procentgehalte 2,49, welche der Lösung des Hrn. Schumann von 2,52 Proc. hinreichend nahe liegt, herzustellen und zu untersuchen. Die angeführte Anomalie zeigte sich nicht; die gefundene Zahl ist dieselbe, welche sich durch lineare Interpolation zwischen den Werthen für Wasser und der 4,4 procentigen Lösung ergeben würde. Ich bemerke noch, dass die Anomalie auch von den Herren Röntgen und Schneider[2]) bestritten worden ist. Ferner findet sich unter Nr. 5 der „Resultate“ der Satz: „Die Lösungen von Chlorammonium

1) Schumann, Wied. Ann. **31.** p. 14. 1887.
2) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **31.** p. 1000. 1887.

und Chlorcalcium, wahrscheinlich auch diejenigen von Chlorkalium besitzen bei jeder Concentration die Eigenschaft des Wassers, eine mit wachsender Temperatur abnehmende Compressibilität.“ Auch diese Behauptung steht mit meinen Erfahrungen in Widerspruch. Chlorkalium ist wohl durch ein Versehen in diesen Satz gerathen; es wird Chlorbarium heissen sollen. Bei Chlorkalium gibt Hr. Schumann den Temperaturfactor in seiner Gleichung $\mu_t = \mu_o(1 + mt)$ für die verdünnte Lösung positiv, für die concentrirteren negativ. Aus meinen Beobachtungen ergibt sich sowohl bei Chlorkalium als auch bei Chlorcalcium das umgekehrte Resultat. Die Unrichtigkeit der Werthe der von Hrn. Schumann angegebenen Temperaturcoëfficienten zeigt sich namentlich bei den Chlorcalciumlösungen (auf p. 37 der Abhandlung), von denen der 22,5 procentigen ein negativer Temperaturfactor und allen übrigen, sowohl schwächeren als stärkeren Lösungen, ein positiver zukommt.

Um aus den bisher mitgetheilten scheinbaren Compressionscoëfficienten die wirklichen zu berechnen, müsste man die Compressibilität des Piëzometers γ kennen. Diese Grösse ist abhängig von der Natur des Glases und von der Temperatur. Regnault[1]) findet die Zahl $\gamma = 0{,}000\,001\,85$. Nimmt man diese Zahl auch für meine Piëzometer als richtig an, so erhält man die wirklichen Compressionscoëfficienten der Lösungen durch Addition dieser Zahl zu den mitgetheilten Grössen D_{to}. Die Aenderung des Werthes für γ mit der Temperatur ist, wie aus den Versuchen der Herren Pagliani und Vicentini[2]) hervorgeht, nicht sehr bedeutend. Diese Beobachter legen den Grassi'schen Werth für die wahre Compressibilität des Wassers bei 0°, $\mu_0 = 0{,}0000503$, ihren Rechnungen zu Grunde und finden aus der Differenz der beobachteten scheinbaren Compressibilität und jener Zahl den Aenderungscoëfficienten k ihres Piëzometers. Da bei ihren Versuchen die Compression nur im Innern des Piëzometers ausgeführt wird, so setzt sich die Volumänderung zu-

1) Regnault, Mém. de l'acad. des sciences de l'inst. de France. **21.** p. 429. 1847.

2) Pagliani e Vicentini, Nuovo Cimento (3) **16.** 1884.

sammen aus der Aenderung des äusseren Volumens k^1 und der des Glases γ; erstere wurde durch directe Beobachtungen bei 0^0 und 100^0 bestimmt. Unter der Annahme, dass die Aenderung des inneren Volumens sich in demselben Verhältniss mit der Temperatur ändert, wie die des äussern, und dass diese Aenderung der Temperatur in beiden Fällen proportional sei, ergibt sich aus jenen Beobachtungen:
$\gamma_0 = k_0 - k^1{}_0 = 0{,}000\,001\,9$ und $\gamma_{100} = k_{100} - k^1{}_{100} = 0{,}000\,002\,2$. Vergleicht man die von Pagliani und Vicentini angegebenen wahren Compressibilitäten des Wassers mit den von mir bei denselben Temperaturen gefundenen scheinbaren, so ergibt sich bei allen Beobachtungen die gleiche Differenz, nämlich 0,000 000 6. Es würde sich demnach unter der Annahme, dass die Zahlen der Herren Pagliani und Vicentini richtig sind, die Zahl 0,000 000 6 als Aenderungscoëfficient meiner Piëzometer ergeben. Dass beide von mir angewandten Piëzometer gleiche Compressibilität haben, folgt aus der Uebereinstimmung der Werthe für Wasser, welche sowohl im Piëzometer I, als im Piëzometer II bestimmt wurden.

In den folgenden Untersuchungen habe ich zur Bestimmung der wahren Compressibilität den Regnault'schen Werth $\gamma = 0{,}000\,001\,8$ benutzt.

Die Herren Röntgen und Schneider[1]) haben die Gleichung aufgestellt:

$$(y - b)\,(n + a) = (1 - b)\,a,$$

worin y die „relative scheinbare Compressibilität" der Lösung, b die des gelösten Körpers, n die Anzahl der Molecüle, welche auf 1 g Wasser kommen, d. h. $n = 10^6 / m\,.\,p / (100 - p)$ (m Moleculargewicht des Salzes, p Procentgehalt der Lösung), und a eine Constante bedeutet. Die aus dieser Gleichung für die Chlornatriumlösungen berechneten Werthe finden sich in guter Uebereinstimmung mit den beobachteten. Es ergaben sich für a und b die Zahlen 7391 und 0,044.

In einer folgenden Abhandlung[2]) theilen dieselben Herren dann das Resultat ihrer Versuche über die Compressibilität von festem NaCl mit. Die Versuche wurden in der Art an-

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29.** p. 165. 1886.
2) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **31.** p. 1000. 1887.

gestellt, dass Steinsalzstäbchen in das im übrigen mit concentrirter NaCl-Lösung gefüllte Piëzometer gebracht wurden und aus dem bestimmten Verhältniss der Volumina des festen Salzes und der Lösung, dem bekannten Compressionscoëfficienten der letzteren und der beobachteten Gesammtcompression, der Compressionscoëfficient des festen Salzes abgeleitet wurde. Für die relative scheinbare Compressibilität des Chlornatriums ergab sich der Werth 0,049, eine Zahl, welche von der Constanten b der obigen Gleichung 0,044 wenig abweicht. Es ist jedoch bei dieser Bestimmung ausser Acht gelassen, dass die Sättigungsmenge einer Lösung vom Druck abhängig ist, und zwar ergibt sich für NaCl aus einer Arbeit des Hrn. Braun[1]), dass eine concentrirte NaCl-Lösung durch Drucksteigerung noch weiteres Salz auflöst. Bei der Kleinheit der zu messenden Grösse kann dieser Umstand möglicherweise einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das Resultat haben. Dass die Compressibilität eines festen Körpers aus der Compressibilität seiner Lösungen sich jedenfalls nur sehr ungenau nach der Gleichung der Herren Röntgen und Schneider ableiten lässt, ergibt sich, wenn man die Constanten aus anderen Werthepaaren ableitet. Nimmt man z. B. statt der 14,07procentigen und 26,4procentigen Lösungen die 4,05procentige und die 26,06-procentige, so erhält man $a = 7199$, $b = 0{,}059$. Dieser Werth für b ist 30 Proc. grösser als der oben angegebene, und es lassen sich mit diesen beiden Constanten die beobachteten Zahlen der Herren Röntgen und Schneider selbst noch besser wiedergeben, als mit den von ihnen selbst angewandten Constanten, wie folgende Tabelle zeigt.

Procentgehalt		0	4,05	8,27	14,07	20,06	26,40
Moleculargehalt		0	724	1544	2805	4300	6145
relat. scheinbar. Compression	beob.	1000	0,914	0,833	0,737	0,648	0,566
	berechn.	1000	0,914	0,834	0,736	0,648	0,566
Differenz			0	+0,001	−0,001	0	0

Ich habe die Relation[2])

$$(y - y'')(n + a) = (y' - y'')\, a,$$

1) Braun, Wied. Ann. **30.** p. 257. 1887.

2) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 193.

worin y die Compressibilität der Lösung, y' diejenige des Wassers, y'' diejenige des festen Salzes, n den Moleculargehalt und a eine Constante bedeutet, auch auf die von mir untersuchten Lösungen angewandt. Für Chlorkalium ergab sich $a = 8310$, $y'' = 0{,}000\,000\,40$, für Chlorcalcium $a = 4891$, $y'' = 0{,}000\,002\,47$. Die Zahlen für y'' würden unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Formel über das Beobachtungsgebiet hinaus die scheinbaren Compressibilitäten der festen Salze bedeuten. Einen Vergleich zwischen beobachteten und den mit den Constanten nach der Gleichung berechneten Werthen gibt die folgende Zusammenstellung.

Chlorkaliumlösungen:

Procentgehalt		2,49	4,40	8,28	13,02	16,75	19,97	24,31
Moleculargehalt		343	619	1213	2012	2704	3354	4317
$10^7 \cdot y$ scheinbare Compression	beob.	426	412	389	354	341	317	301
	berechn.	425	413	389	361	341	324	302

Chlorcalciumlösungen:

Procentgehalt		5,8	9,9	17,8	24,1	30,2	35,4	40,9
Moleculargehalt		555	990	1951	2861	3897	4938	6234
$10^7 \cdot y$ scheinbare Compression	beob.	397	371	313	276	256	232	217
	berechn.	398	371	315	287	256	232	208

Auch hier ist die Uebereinstimmung mit Ausnahme der 24 procentigen $CaCl_2$-Lösung eine ziemlich gute; es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass man mit anderen Constanten eine ebenso gute Uebereinstimmung erreichen kann, z. B. bei $CaCl_2$-Lösungen mit den Constanten $a = 4610$ und $y'' = 0{,}000\,003\,13$, welche sich ergeben, wenn man zunächst aus der Verbindung eines Werthepaares für y und n mit allen übrigen a bestimmt, dann mit dem Mittelwerthe für a aus sämmtlichen Gleichungen y'' berechnet und hieraus wieder das Mittel nimmt.

Was sich mit voller Bestimmtheit aus den mitgetheilten Versuchen ergibt, ist Folgendes: Die Compressibilität der Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium ist stets kleiner als die des Wassers, jedoch ist die durch Hinzufügung des Salzes hervorgerufene Compressibilitätsverkleinerung nicht proportional dem Salzgehalt. Die Compressibilität der untersuchten Salzlösungen nimmt bis zu einem bestimmten Concentrationsgrade mit der Temperatur ab, analog dem Ver-

halten des Wassers, dann aber nimmt die Compressibilität mit steigender Temperatur zu, wie es bei anderen Flüssigkeiten (Alkohol, Aether, Chloroform etc.) der Fall ist. Der betreffende Concentrationsgrad ist für Chlorkaliumlösungen etwa bei 16 Proc., für Chlorcalciumlösungen etwa bei 20 Proc. erreicht. Die Compressibilität dieser Lösungen ist demnach von der Temperatur unabhängig.

Specifische Wärme der Salzlösungen bei constantem Volumen.

Zwischen der specifischen Wärme der Flüssigkeiten bei constanten Volumen und derjenigen bei constantem Druck besteht die Relation:

$$c_v = c_p + \frac{T}{E} \frac{\left(\frac{d_v}{d_t}\right)^2}{\frac{d_v}{d_p}} \cdot \text{ [1])}$$

Beziehen wir diese Gleichung auf $t = 20^0$ und setzen für die Differentialquotienten die betreffenden Werthe ein, so ergibt sich die Gleichung:

$$c_v = c_p - \frac{293}{224} \frac{\alpha_{20}^2 \cdot v_0^2}{v_0 \beta (1 + 20\, \alpha_{20})} \cdot 10334\,.$$

In der Berechnung der folgenden Tabellen habe ich die oben mitgetheilten Werthe für c_p zu Grunde gelegt. Streng genommen müssen auch diese sich auf die Temperatur 20^0 beziehen, das ist aber nicht der Fall; die aus der Winkelmann'schen Formel berechneten Werthe geben die specifischen Wärmen für die Chlorkaliumlösungen bei 18^0, während die von mir gefundenen Werthe für Chlorcalcium die mittlere specifische Wärme zwischen den Beobachtungstemperaturen darstellen. Die Abweichung dürfte aber eine erlaubte Grenze nicht überschreiten. Berechnet man aus dem Procentgehalt der Lösung die Wärme, welche das Wasser der Lösung gebrauchen würde, wenn es für sich allein erwärmt würde, so zeigt sich, wie schon Schüller[2]) nachgewiesen, dass dieselbe bei constantem Druck für Chlorkalium-

1) Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 189.
2) Schüller, Pogg. Ann. 136. p. 235. 1869.

lösungen einen grösseren Betrag hat, als die Wärme, welche die Lösung gebraucht. Bezieht man die gebrauchte Wärme auf 1000 g, so geben die mit Δ_p überschriebenen Columnen der folgenden Tabelle die Wärmemengen in Calorien, welche 1000 g Lösung zur Temperaturerhöhung um 1° weniger gebrauchen, als das in ihnen enthaltene Wasser allein. Δ_v gibt die Zahlen gleicher Bedeutung für die specifischen Wärmen bei constantem Volumen. Die Werthe für Δ_p sowohl, als diejenigen für Δ_v nehmen für beide Salzlösungen zunächst mit steigendem Salzgehalt zu, erreichen bei einem bestimmten Gehalt ein Maximum, um alsdann wieder abzunehmen. Bei den concentrirten $CaCl_2$-Lösungen werden sie negativ, d. h. diese Lösungen gebrauchen mehr Wärme, als das darin enthaltene Wasser allein. Stets aber ist die specifische Wärme der Lösungen kleiner, als die aus den Bestandtheilen nach der Gleichung:

$$m = \frac{c_1 p_1 + c_2 p_2}{p_1 + p_2}$$

berechnete mittlere specifische Wärme *m*. Bei der Berechnung von *mp* (mittlere specifische Wärme bei constantem Druck) habe ich die von Regnault[1]) angegebenen Werthe 0,1729 für die specifische Wärme des Chlorkaliums und 0,1642 für die specifische Wärme des Chlorcalciums zu Grunde gelegt.

Ferner ist zu bemerken, dass die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten specifischen Wärmen bei constantem Volumen grösser sind, als bei constantem Druck, dass also die innere Ausdehnungsarbeit in den Lösungen eine grössere ist, als die Summe dieser Arbeiten bei den Bestandtheilen der Lösung. Es tritt demnach bei den Salzlösungen der umgekehrte Fall ein, wie bei den früher von mir in dieser Beziehung untersuchten Flüssigkeitsgemischen, bei welchen sich die Differenz zwischen beobachteter und berechneter specifischer Wärme wenigstens zum Theil durch die geänderte innere Ausdehnungsarbeit erklären liess. Bei den KCl- und $CaCl_2$-Lösungen ist also die specifische Wärme kleiner, als die mittlere, aus den Bestandtheilen berechnete,

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 1. 1841.

trotzdem die innere Ausdehnungsarbeit in der Lösung grösser ist, als in den getrennten Bestandtheilen.

Chlorkaliumlösungen.

Proc.-Gehalt	c_p	Δ_p	m_p	c_v	Δ_v
0	1,000	—	—	0,995	—
2,49	0,968	7	0,979	0,960	9
4,40	0,946	10	0,964	0,936	14
8,28	0,902	15	0,931	0,889	23
13,02	0,849	21	0,893	0,832	33
16,75	0,809	23	0,861	0,790	37
19,97	0,777	23	0,835	0,755	40
24,31	0,739	18	0,799	0,715	38

Chlorcalciumlösungen:

Proc.-Gehalt	c_p	Δ_p	m_p	c_v	Δ_v
0	1,000	—	—	0,995	—
5,8	0,936	6	0,952	0,926	11
9,9	0,879	22	0,917	0,866	30
17,8	0,789	23	0,851	0,768	50
24,1	0,730	29	0,799	0,703	52
30,2	0,685	14	0,748	0,652	43
35,4	0,656	−10	0,704	0,617	26
40,9	0,636	−45	0,658	0,591	−2

Aachen, März 1888.

XV. *Ueber die Geschwindigkeit, mit welcher Gase den Maxwell'schen Zustand erreichen; von Ladislaus Natanson.*

In seinen „Illustrations of the dynamical theory of gases" hat Maxwell den Satz ausgesprochen, dass die Zahl derjenigen Molecüle, die sich in einem Gase mit einer zwischen v und $v + dv$ enthaltenen Geschwindigkeit bewegen,

$$\frac{4\,N}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\,v^2\,e^{-\frac{v}{\alpha^2}}\,dv$$

gleich ist, wenn sich das Gas im Wärmegleichgewicht befindet. Hierin bedeutet N die Gesammtzahl der Molecüle, α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit (Geschwindigkeitsmodulus). Bereits Maxwell hat hervorgehoben, dass dieses Gesetz nur annähernd in der Natur erfüllt sein könne, da es in voller Strenge nur auf den Fall von unendlich grossem N anzuwenden wäre. Hr. Boltzmann, welchem man den exacten Beweis dieses Gesetzes verdankt, hat weiter gezeigt, dass dasselbe noch aus anderem Grunde eine Annäherung ist; sollte es nämlich strenge Geltung haben, so müsste die Zeitdauer eines Zusammenstosses gegen die Zeit, die zwischen zwei Zusammenstössen vergeht, verschwinden, was nur annäherungsweise den thatsächlichen Verhältnissen entspre-

chen kann. Das Maxwell'sche Gesetz hat man demnach als Grenze anzusehen, welcher sich das wahre Vertheilungsgesetz in Gasen nähert, wenn die Anzahl der Molecüle unbegrenzt wächst, und die Dauer der Zusammenstösse immer mehr abnimmt.

Ich glaube, eine weitere Beschränkung hinzufügen zu dürfen. Stellen wir uns ein ideelles Gas vor, welches sowohl die Maxwell'sche, wie die Boltzmann'sche Bedingung erfüllen mag. Wir stören dessen Zustand[1]) in beliebiger Weise und überlassen es sich selbst. Das Gas nähert sich zwar dem durch das Maxwell'sche Gesetz vorgeschriebenen Zustande, jedoch nimmt die Geschwindigkeit dieses Vorganges mehr und mehr ab, je näher der schliessliche (Maxwell'sche) Zustand ist. Mit anderen Worten, die Annäherung ist asymptotisch. Und obwohl das Gas sehr schnell solche Zustände annimmt, die vom Maxwell'schen nur wenig abweichen, so wird es doch genau den Maxwell'schen Zustand erst nach Ablauf unendlich langer Zeit erreichen.

Von der Richtigkeit dieser Sätze war ich schon seit längerer Zeit überzeugt.[2]) Vor kurzem hat Hr. Tait[3]) ein damit verwandtes Problem behandelt (worauf ich weiter unten eingehen will), und in einer eben erschienenen Abhandlung[4]) hat Hr. Boltzmann die im Titel angeführte Frage berührt. Es sei mir gestattet, zur weiteren Beleuchtung des Gegenstandes einige Betrachtungen hier mitzutheilen.

1. Das Problem ist folgendes: Ein Gas, welches aus N einatomigen Molecülen besteht, ist zur Zeit $t = 0$ in einem beliebigen Zustande begriffen, wird jedoch von diesem Augenblicke an sich selbst überlassen. Die gesammte lebendige Kraft soll $N.L$ betragen. Welchem schliesslichen Zustande das Gas zustreben wird, hat Hr. Boltzmann in seinen „Weiteren Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gas-

1) Mit dem Worte Zustand soll immer eine gewisse Vertheilungsart der Geschwindigkeiten auf die Gasmolecüle bezeichnet werden.

2) In meiner Magisterschrift (Ueber die kinetische Theorie unvollkommener Gase, Dorpat, 1887) sind sie z. B. als These 6 angeführt.

3) Tait, Trans. of the Roy. Soc. of Edinb. **33.** p. 82. 1886.

4) Boltzmann, Phil. Mag. (5) **25.** p. 88. 1888.

molecülen"[1]) und in späteren Abhandlungen in vollständigster Weise erläutert; wir aber wollen das Gesetz suchen, welches bestimmt, in welcher Weise das Gas diesem schliesslichen Zustande zustrebt. Dazu will ich mich einer Methode bedienen, die zuerst in den „Weiteren Studien" angewandt worden ist, auch manche Bezeichnungen dieser Abhandlung werde ich behalten. Wir setzen, dass die Molecüle nicht im Stande sind, eine Reihe continuirlich ineinander übergehender Werthe der lebendigen Kraft anzunehmen, sondern nur folgende Werthe derselben:

$$(1)\qquad \varepsilon,\ 2\varepsilon,\ 3\varepsilon,\ \ldots\ldots\ldots,\ p\varepsilon.$$

Zugleich wollen wir $L = \lambda\varepsilon$ setzen. Zur Zeit t soll das Gas aus w_1 Molecülen mit der lebendigen Kraft ε, aus w_2 Molecülen mit der lebendigen Kraft $2\varepsilon, \ldots$, aus w_p Molecülen mit der lebendigen Kraft $p\varepsilon$ bestehen. Die Grössen w sind mit der Zeit variabel, müssen jedoch stets den Gleichungen:

$$(2)\qquad w_1 + w_2 + w_3 + \ldots\ldots + w_p = N,$$

$$(3)\qquad w_1 + 2w_2 + 3w_3 + \ldots\ldots + pw_p = N.\lambda$$

genügen. Wir wollen nun ganz wie Hr. Boltzmann in der citirten Abhandlung verfahren. Die Grössen w ändern sich durch Zusammenstösse; von diesen wollen wir nur voraussetzen, dass in ihnen die Summe der lebendigen Kräfte beider Molecüle erhalten bleibt. Sind also $m\varepsilon$, $n\varepsilon$ die lebendigen Kräfte der Molecüle vor, und $\mu\varepsilon, \nu\varepsilon$ die lebendigen Kräfte nach dem Zusammenstosse, so soll immer:

$$(4)\qquad m + n = \mu + \nu$$

sein. Durch jeden Zusammenstoss von solcher Beschaffenheit wird w_μ und w_ν um eine Einheit vergrössert, w_m und w_n um eine Einheit vermindert. Ist also $N_{\mu,\nu}^{m,n}$ die Zahl der Zusammenstösse, die während der Zeit Δt so geschehen, dass die lebendigen Kräfte vor dem Stosse $m\varepsilon$, $n\varepsilon$ und nach demselben $\mu\varepsilon, \nu\varepsilon$ sind, so haben wir die Aenderung Δw_i von w_i während der Zeit Δt folgendermassen zu bilden:

---

1) Boltzmann, Wien. Ber. **66.** p. 397. 1872.

$$\Delta w_i = - N^{i,1}_{i,1} - N^{i,1}_{i-1,2} - \cdots - N^{i,1}_{2,i-1} - N^{i,1}_{1,i} \tag{5}$$
$$+ N^{i,1}_{i,1} + N^{i-1,2}_{i,1} + \cdots + N^{2,i-1}_{i,1} + N^{1,i}_{i,1}$$
$$- N^{i,2}_{i+1,1} - N^{i,2}_{i,2} - \cdots - N^{i,2}_{2,i} - N^{i,2}_{1,i+1}$$
$$+ N^{i+1,1}_{i,2} + N^{i,2}_{i,2} + \cdots + N^{2,i}_{i,2} + N^{1,i+1}_{i,2}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$- N^{i,l}_{i+l-1,1} - N^{i,l}_{i+l-2,2} - \cdots - N^{i,l}_{2,i+l-2} - N^{i,l}_{1,i+l-1}$$
$$+ N^{i+l-1,1}_{i,l} + N^{i+l-2,2}_{i,l} + \cdots + N^{2,i+l-2}_{i,l} + N^{1,i+l-1}_{i,l}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$ [1]
$$- N^{i,p-i+1}_{p,1} - N^{i,p-i+1}_{p-1,2} - \cdots - N^{i,p-i+1}_{2,p-1} - N^{i,p-i+1}_{1,p}$$
$$+ N^{p,1}_{i,p-i+1} + N^{p-1,2}_{i,p-i+1} + \cdots + N^{2,p-1}_{i,p-i+1} + N^{1,p}_{i,p-i+1}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$- N^{i,p}_{p,i} - N^{i,p}_{p-1,i+1} - \cdots - N^{i,p}_{i+1,p-1} - N^{i,p}_{i,p}$$
$$+ N^{p,i}_{i,p} + N^{p-1,i+1}_{i,p} + \cdots + N^{i+1,p-1}_{i,p} + N^{i,p}_{i,p}.$$ [2]

In der mehrmals citirten Abhandlung Hrn. Boltzmann's ist der Beweis enthalten, dass:

$$N^{m,n}_{\mu,\nu} = \Delta t \frac{w_m w_n}{\sqrt{m n}} B^{m,n}_{\mu,\nu} \tag{6}$$

ist, worin $B^{m,n}_{\mu,\nu}$ eine m, n, μ, ν enthaltende, von der Zeit vollkommen unabhängige Function bezeichnet, die folgende Eigenschaft besitzt:

$$B^{m,n}_{\mu,\nu} = B^{\mu,\nu}_{m,n}. \tag{7}$$

Setzt man (6) und (7) in (5) ein, und berücksichtigt, dass die Molecüle keine anderen als die p lebendigen Kräfte der Reihe (1) annehmen können, so findet man:

$$(8)\left\{\begin{aligned} \frac{\Delta w_i}{\Delta t} &= \sum_{l=1}^{l=p-i+1} \sum_{k=1}^{k=i+l-1} B^{i,l}_{i+l-k,k}\left(\frac{w_{i+l-k}\,w_k}{\sqrt{(i+l-k)k}} - \frac{w_i w_l}{\sqrt{i.l}}\right) \\ &+ \sum_{l=p-i+2}^{l=p} \sum_{k=0}^{k=2p-i-l} B^{i,l}_{p-k,i-p+l+k}\left(\frac{w_{p-k}\,w_{i-p+l+k}}{\sqrt{(p-k)(i-p+l+k)}} - \frac{w_i w_l}{\sqrt{i.l}}\right). \end{aligned}\right.$$

---

1) Diese Bildungsweise gilt nur, bis $i + l - 1$ gleich p geworden ist. Denn grösser als $p\varepsilon$ kann keine lebendige Kraft werden.

2) Der Vollständigkeit halber werden hier absichtlich Glieder gezählt, die gleich Null sind, oder sich mit anderen tilgen.

Hierin[1]) setzen wir $\sqrt{i}.u_i = w_i$ und lassen Δt beständig abnehmen; es kommt:

$$(9)\left\{\begin{aligned}\sqrt{i}\,\frac{d u_i}{d t} &= \sum_{l=1}^{l=p-i+1}\ \sum_{k=1}^{k=i+l-1} B^{i,\,l}_{i+l-k,\,k}\,(u_{i+l-k}\,u_k - u_i\,u_l)\\ &+\sum_{l=p-i+2}^{l=p}\ \sum_{k=0}^{k=2p-i+l} B^{i,\,l}_{p-k,\,i-p+l+k}\,(u_{p-k}\,u_{i-p+l+k} - u_i u_l),\end{aligned}\right.$$

ein System von p Differentialgleichungen, welches in Verbindung mit (2) und (3) die Abhängigkeit der Grössen u von der Zeit bestimmt.

2. Ich setze nun $p=3$ und untersuche diesen speciellen Fall etwas näher. Das System (9) reducirt sich auf:

$$(1_a)\quad \frac{du_1}{dt} = B\,(u_2{}^2 - u_1\,u_3), \qquad (1_b)\quad \sqrt{2}\,\frac{du_2}{dt} = 2\,B\,(u_1\,u_3 - u_2{}^2),$$

$$(1_c)\qquad \sqrt{3}\,\frac{d\,u_3}{d\,t} = B\,(u_2{}^2 - u_1\,u_3),$$

worin anstatt $B^{1,3}_{2,2}$ einfach B geschrieben ist. Die Bedingungsgleichungen haben die Gestalt:

$$(2)\qquad u_1 + \sqrt{2}\,u_2 + \sqrt{3}\,u_3 = N \qquad \text{und:}$$

$$(3)\qquad u_1 + 2\sqrt{2}\,u_2 + 3\sqrt{3}\,u_3 = N.\lambda.$$

Anstatt $u_2{}^2 - u_1\,u_3$ kann man demnach $a + b\,u_3 + c\,u_3{}^2$ setzen, wenn:

$$(4)\quad a = N^2\frac{(\lambda-1)^2}{2};\quad b = N[2(\sqrt{3}-1) - \lambda(2\sqrt{3}-1)];\quad c = 6-\sqrt{3}$$

angenommen wird. Die Coëfficienten a, b, c können also von N und λ abhängig gedacht werden; N und λ haben gegebene, Druck und Temperatur definirende Werthe. Diese Coëfficienten kann man noch in anderer Weise berechnen. Hr. Boltzmann hat bewiesen, dass im vorliegenden Falle das Gas sich einem Zustande nähert, welcher nicht mehr verlassen wird. Ist dieser Zustand eingetreten, so sollen die Grössen u_1, u_2, u_3 die Werthe U_1, U_2, U_3 angenommen haben. Aus (1_a), (1_b), (1_c) folgt aber:

---

1) Die zweite Summe könnte noch geschrieben werden:

$$\sum_{j=2}^{j=i}\ \sum_{k=0}^{k=p-j} B^{i,\,p-i+j}_{p-k,\,k+j}\left(\frac{w_{p-k}\,w_{k+j}}{\sqrt{(p-k)\,(k+j)}} - \frac{w_i\,w_{p-i+j}}{\sqrt{i\,(p-i+j)}}\right).$$

(5) $$du_1 = -\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,du_2 = \sqrt{3}\,du_3,$$

und daraus ergibt sich:

(6) $$\begin{cases} u_1 + \dfrac{u_2}{\sqrt{2}} = U_1 + \dfrac{U_2}{\sqrt{2}}; \quad u_1 - \sqrt{3}\,u_3 = U_1 - \sqrt{3}\,U_3; \\ u_2 + \sqrt{6}\,u_3 = U_2 + \sqrt{6}\,U_3. \end{cases}$$

Man kann daher $u_2^2 - u_1 u_3$ in die Form $a + b u_3 + c u_3^2$ bringen, wenn man:

(7) $$\begin{cases} a = U_2^2 + 6\,U_3^2 + 2\sqrt{6}\,U_2\,U_3; \\ b = -\,[2\sqrt{6}\,U_2 + U_1 + (12 - \sqrt{3})\,U_3; \quad c = 6 - \sqrt{3} \end{cases}$$

setzt. Die Gl. (1_c) nimmt die Gestalt an:

(8) $$\frac{d\,u_3}{a + b u_3 + c u_3^2} = \frac{B}{\sqrt{3}}\,dt,$$

und wird, da $b^2 - 4ac$ stets positiv ist, unmittelbar integrirt zu:

(9) $$\frac{2 c u_3 + b + \sqrt{k}}{2 c u_3 + b - \sqrt{k}} = A\,e^{-t/T}.$$

Mit k ist $b^2 - 4ac$, mit T ist $\sqrt{3}/B\sqrt{k}$, mit A eine vom Anfangszustande abhängige Constante bezeichnet. Die erhaltene Gleichung lässt sich noch in folgender Weise umformen:

(10) $$u_3 = -\frac{b}{2c} - \frac{\sqrt{k}}{2c}\cdot\frac{1 + A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}} = -\frac{b + \sqrt{k}}{2c} - \frac{\sqrt{k}}{c}\cdot\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}}.$$

Diese Gleichung gibt die Anzahl der Molecüle (mit $\sqrt{3}$ dividirt) an, die die lebendige Kraft 3ε haben, und zwar nicht mehr für den schliesslichen Zustand des Wärmegleichgewichtes, sondern für eine beliebige Zeit t. Da der schliessliche Zustand mit der Zeit nicht weiter veränderlich sein soll, so kann er erst nach Ablauf unendlich langer Zeit eintreten. Dann verschwindet das zweite Glied auf der rechten Seite von (10), und es wird:

(11) $$U_3 = -\frac{b + \sqrt{k}}{2c},$$

sodass Gl. (10) auch als:

(12) $$u_3 = U_3 - \frac{\sqrt{k}}{c}\cdot\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}}$$

geschrieben werden kann. Dass U_3 gerade diejenige Grösse ist, welche für u_3 vom Maxwell'schen Gesetze gefordert wird, ersieht man daraus, dass $-(b + \sqrt{k})/2c$ eine Wurzel

der Gleichung $a + bu_3 + cu_3^2 = 0$ ist; diese letztere nimmt unter Berücksichtigung von (7) die Form $U_1 U_3 = U_2^2$ an, die nach Boltzmann im vorliegenden Falle mit dem Maxwell'schen Gesetze gleichbedeutend ist.

Von der Gl. (12) ausgehend, können wir nun weiter unter Zuhülfenahme von (6) Formeln für u_1 und u_2 erhalten:

$$(13) \qquad u_1 = U_1 - \sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\cdot\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}},$$

$$(14) \qquad u_2 = U_2 + \sqrt{6}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\cdot\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}};$$

sie genügen natürlich den Gleichungen (2) und (3), indem in den Summen $u_1 + \sqrt{2}u_2 + \sqrt{3}u_3$, $u_1 + 2\sqrt{2}\,u_2 + 3\sqrt{3}u_3$ alles verschwindet, was von der Zeit abhängig ist. Will man endlich zu den uns eigentlich interessirenden Zahlen w wiederkehren, so setzt man $\sqrt{i}\,U_i = W_i$ und findet:

$$(15) \qquad w_1 = W_1 - \sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}},$$

$$(16) \qquad w_2 = W_2 + 2\sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}},$$

$$(17) \qquad w_3 = W_3 - \sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}}.$$

Hierin sind w_i die veränderlichen, W_i die Maxwell'schen Werthe der Molecülzahlen, welche eine lebendige Kraft $i\varepsilon$ haben; k, c, T, A sind Constanten.

Zwei Bemerkungen mögen hier Platz finden. Wir haben gesehen, dass der Maxwell'sche Zustand erreicht wird, wenn die Grösse $u_2^2 - u_1 u_3$, die ich f nennen will, verschwindet. Interessant ist also nachzusuchen, welchen allgemeinen, die Zeit enthaltenden Ausdruck f hat. Da nach (1_c) $Bf = \sqrt{3}\,du_3/dt$ ist, so findet man leicht:

$$(18) \qquad f = \frac{k}{c}\cdot\frac{A\,e^{-t/T}}{(1 - A\,e^{-t/T})^2},$$

oder auch, wenn mit f_0 der der Zeit $t = 0$ entsprechende Werth von f bezeichnet wird:

$$(19) \qquad f = f_0\,\frac{e^{-t/T}}{(1 - A\,e^{-t/T})^2}.$$

Die hier vorkommende Grösse T hat die Bedeutung einer Zeitperiode. Sie ist von derselben Grössenordnung wie $1/B.N$ (das Gasvolumen ist gleich Eins gesetzt), und B ist von der Grössenordnung $\pi R^2 \alpha$, wenn mit R der Radius der sogenannten Molecularsphäre oder die Anfangsentfernung zweier zusammenstossender Molecüle bezeichnet wird. Man findet[1]), dass die Grössenordnung von T für 1 ccm Sauerstoff z. B. bei 0^0 C. und Atmosphärendruck auf 10^{-9} Sec. geschätzt werden kann. Dies führt zu den in der Einleitung aufgestellten Sätzen.

Betrachten wir die ausgeführten Rechnungen, so ersehen wir, dass, wie oben für u_3, ein ganz analoger Weg für u_1 oder u_2 eingeschlagen werden könnte. Wir hätten alsdann neue, den vorigen a, b, c, k, T, A entsprechende Constanten einzuführen; die resultirenden Formeln wären dadurch unwesentlich geändert. Bezeichnen wir die Grösse $\sqrt{k}.Ae^{-t/T}/c(1-Ae^{-t/T})$ mit den auf u_i sich beziehenden Constanten A, k, c, T mit Θ_i (die in den bisherigen Formeln vorkommende Grösse demnach mit Θ_3) so können wir folgendes Gleichungensystem aufstellen:

$$(20)\begin{cases} w_1 = W_1 - \Theta_1, & w_1 = W_1 - \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\Theta_2, \quad w_1 = W_1 - \sqrt{3}\,\Theta_3, \\ w_2 = W_2 + 2\,\Theta_1, & w_2 = W_2 + \sqrt{2}\,\Theta_2, \quad w_2 = W_2 + 2\sqrt{3}\,\Theta_3, \\ w_3 = W_3 - \Theta_1, & w_3 = W_3 - \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\Theta_2, \quad w_3 = W_3 - \sqrt{3}\,\Theta_3. \end{cases}$$

Addiren wir jede drei Gleichungen, die in einer Horizontallinie stehen, untereinander und bezeichnen $\Theta_1 + \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\Theta_2 + \sqrt{3}\,\Theta_3$ mit 3ϑ, so kommt:

$$(21)\qquad w_1 = W_1 - \vartheta, \quad w_2 = W_2 + 2\,\vartheta, \quad w_3 = W_3 - \vartheta;$$

ϑ ist eine Function, die mit unendlich wachsender Zeitdauer gegen Null convergirt.

3. In complicirteren Fällen stehen nun eingehenderer Behandlung analytische Schwierigkeiten im Wege. Wird z. B. $p = 4$ angenommen, so findet man, dass die Lösung des Problems in den Gleichungen:

---

1) Eine vollkommen analoge Grösse T hat schon Hr. Tait in derselben Weise berechnet (§ 4).

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{du_3}{dt} = a u_3^2 + b u_4^2 + c u_3 u_4 + e u_3 + f u_4, \\ \dfrac{du_4}{dt} = a' u_3^2 + b' u_4^2 + c' u_3 u_4 + e' u_3 + f' u_4 \end{cases}$$

enthalten ist; die Integration derselben bietet indessen Schwierigkeiten. Um aber zur Grenze ($p = \infty$) übergehen zu können, wäre eine ganz allgemeine Integration eines Systems von $(p-2)$ quadratischen Differentialgleichungen erster Ordnung erforderlich. Uebrigens lässt sich ohne Integration erkennen, dass die Function $f(x, t)$, die die Wahrscheinlichkeit einer zwischen x und $x + dx$ enthaltenen lebendigen Kraft zu einer beliebigen Zeit t angiebt, die Variable t „asymptotisch" enthalten muss. Dies erhellt aus der Gleichung, die Hr. Boltzmann in den „Weiteren Studien", unter (16) als Fundamentalgleichung für die Veränderung der Function $f(x, t)$ aufstellt. Ist die lebendige Kraft des einen Molecüls vor dem Stosse zwischen x und $x + dx$, nach dem Stosse zwischen ξ und $\xi + d\xi$ enthalten; die des anderen vor dem Stosse zwischen x' und $x' + dx'$, nach dem Stosse zwischen ξ' und $\xi' + d\xi'$ enthalten, bezeichnet $\psi(x, x', \xi)$ eine der vorigen Grösse $\sqrt{mn} \,.\, B_{\mu,\nu}^{m,n}$ entsprechende, die Natur des Stosses bestimmende Function, so ist:

$$(2)\quad \frac{df(x,t)}{dt} = \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \cdot \frac{f(\xi',t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \cdot \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}}\right] \cdot \sqrt{x x'} \,.\, \psi(x, x', \xi)\, dx'\, d\xi$$

die Boltzmann'sche Gleichung. Je näher der Maxwell'sche Zustand ist, um so kleiner wird die eingeklammerte Differenz (die der obigen $u_2^2 - u_1 u_3$ entspricht); dann aber nimmt $df(x,t)/dt$ immer mehr ab, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gas dem Endzustande nähert, nimmt mehr und mehr ab. Dieser Maxwell'sche Endzustand wird also nach unendlich langer Zeit erreicht. Was aber die Function $f(x,t)$ betrifft, so darf man vorläufig voraussetzen, dass die Anzahl von Molecülen, die zu einer Zeit t, wenn Wärmegleichgewicht noch nicht eingetreten ist, eine zwischen v und $v + dv$ enthaltene Geschwindigkeit haben, durch:

$$(3)\quad \frac{4N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \left(v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} - \varphi(v) \frac{e^{-t/T}}{1 - A e^{-t/T}}\right) dv$$

gegeben ist. Hierin sind $\varphi(v)$, A und T unbekannte Functionen von v, die t nicht enthalten, und folgende Gleichungen:

$$(4)\quad \int_0^\infty \varphi(v) \frac{e^{-t/T}}{1 - A e^{-t/T}} dv = 0, \qquad (5)\quad \int_0^\infty v^2 \varphi(v) \frac{e^{-t/T}}{1 - A e^{-t/T}} dv = 0,$$

identisch erfüllen.

4. In §§ 23 und 24 seiner ersten Abhandlung „On the foundations" u. s. w. hat Hr. Tait, um eine Vorstellung von der Geschwindigkeit zu erhalten, mit welcher Gase dem Maxwell'schen Zustande zustreben, folgendes Problem behandelt: die Energie zu berechnen, welche in einem Gasgemenge von N_1 Molecülen mit der Masse m_1 und N_2 Molecülen mit der Masse m_2 — den Molecülen m_1 von Seiten der Molecüle m_2 in der Zeiteinheit abgegeben wird. Die gleiche Energiemenge habe ich (unter etwas anderen Annahmen, als Hr. Tait) berechnet.[1] Es seien α, β die wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten für beide Gase, R die charakteristische Entfernung des Zusammenstosses $m_1 m_2$. Ich finde die erwähnte Energiemenge zu:

$$(1)\left\{\begin{aligned} &16\sqrt{\pi}\,\frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2}\cdot \\ &N_1 N_2 R^2 \frac{(m_2\beta^2 - m_1\alpha^2)}{(\alpha^2+\beta^2)^{5/2}} \int_0^\infty\int_0^{\frac{\pi}{2}} w^5 e^{-w^2/(\alpha^2+\beta^2)} \sin^2\omega \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, dw. \end{aligned}\right.$$

Wirken aber die Molecüle in der Entfernung R wie elastische Kugeln aufeinander, so hat das Doppelintegral den Werth $(\alpha^2+\beta^2)^3/4$, und obige Energiemenge hat die Grösse:

$$(2)\qquad 4\sqrt{\pi}\,\frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2} N_1 N_2 R^2 \sqrt{\alpha^2+\beta^2}\,(m_2\beta^2 - m_1\alpha^2)\cdot$$

Wird hierin $\frac{3}{4} N_1 m_1 \alpha^2$ mit ω, $\frac{3}{4} N_2 m_2 \beta^2$ mit ϱ, $1/\alpha^2$ mit h, $1/\beta^2$ mit k, weiter m_1, m_2, N_1, N_2, R mit P, Q, m, n, s ersetzt, so erhält man aus (2) die von Hrn. Tait gegebene Grösse, welche er in der Form einer Differentialgleichung schreibt, indem (2) dem Differentialquotienten $d(\frac{3}{4} N_1 m_1 \alpha^2)/dt$ gleichgesetzt wird. Diese Gleichung wird angenähert integrirt,

1) Lad. Natanson, Wied. Ann. 33. p. 683. 1888.

unter der Annahme, dass $\sqrt{\alpha^2+\beta^2}$ constant ist. Für den Zweck der betreffenden Betrachtungen genügte dies vollständig; indessen kann (wie auch Hr. Tait mir brieflich mitzutheilen die Güte hatte) die Integration genau ausgeführt werden. Ich setze dazu die constante Grösse $N_1 m_1 \alpha^2 + N_2 m_2 \beta^2$ gleich $N_2 L$, weiter bezeichne ich N_1 / N_2 mit n, und $16 m_1 m_2 N_2 R^2 \sqrt{\pi} / 3(m_1+m_2)^2$ mit C;

$$(3) \quad \frac{d}{dt}(m_1\alpha^2) = C\sqrt{\frac{L}{m_2} + \alpha^2\left(1 - n\frac{m_1}{m_2}\right)}\left(L - (n+1)m_1\alpha^2\right)$$

ist dann unsere Differentialgleichung. Setzt man weiter (wenn $m_2 \gtreqless n m_1$ ist, sonst ist Hrn. Tait's Gleichung streng richtig):

$$(4) \quad \frac{L}{m_2} + \alpha^2\left(1 - n\frac{m_1}{m_2}\right) = y^2 \cdot L \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2 (n+1)} \quad \text{und:}$$

$$(5) \quad C\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}(n+1)L} = \frac{1}{T},$$

so findet man aus (3):

$$(6) \quad \frac{dy}{dt} = \frac{1}{2T}(1-y^2), \quad \frac{1-y}{1+y} = Ae^{-t/T}, \quad y = \frac{1-Ae^{-t/T}}{1+Ae^{-t/T}},$$

wo A eine Constante ist. Man überzeugt sich leicht, dass:

$$(7) \quad 1 - y^2 = \frac{m_2 - n m_1}{m_2 + m_1} \cdot \frac{m_2\beta^2 - m_1\alpha^2}{L},$$

folglich ist:

$$(8) \quad m_2\beta^2 - m_1\alpha^2 = \frac{4(m_2+m_1)(N_1 m_1 \alpha^2 + N_2 m_2 \beta^2)}{N_2 m_2 - N_1 m_1} \frac{Ae^{-t/T}}{(1+Ae^{-t/T})^2}.$$

Die Differenz $(m_2\beta^2 - m_1\alpha^2)$, die nach Maxwell's Theorem verschwinden muss, convergirt also gegen Null mit wachsendem t nach obigem Gesetze. Die angenäherte Gleichung in Hrn. Tait's Abhandlung enthält nur den Zähler der Zeitfunction. Die Zeit T berechnet Hr. Tait zu $0{,}73 \,.\, 10^{-10}$ Secunden und weist darauf hin, dass schon nach Verlauf der überaus kurzen Zeit 4,6 T die Differenz $m_2\beta^2 - m_1\alpha^2$ auf 1/100 ihrer ursprünglichen Grösse herabsinken muss. Um so bemerkenswerther scheint mir zu sein, dass dieser übrig bleibende 1/100. Theil, um vollständig zu verschwinden, der Ewigkeit bedarf.

Warschau, März 1888.

XVI. *Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Topas und Baryt; von W. Voigt.*

(Im Auszug vom Herrn Verf. mitgetheilt aus den Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1887, Nr. 19.)

(Hierzu Taf. VIII Fig. 5—8.)

Formeln für das rhombische System.

Die Elasticitätsconstanten c_{hk} für das rhombische System definiren wir durch das folgende System Formeln, welches sich auf die Hauptaxen der Krystalle bezieht:

$$(1)\qquad \begin{cases} -X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z \\ -Y_y = c_{21}x_x + c_{22}y_y + c_{23}z_z \\ -Z_z = c_{31}x_x + c_{32}y_y + c_{33}z_z \\ -Y_z = c_{44}y_z, \quad -Z_x = c_{55}z_x, \quad -X_y = c_{66}x_y; \end{cases}$$

hierin ist $c_{hk} = c_{kh}$.

Bezeichnet man mit:

$$S = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{vmatrix}$$

die Determinante des Systems der neun Coëfficienten c_{hk} und mit S_{hk} den Coëfficienten des $h$ten Elementes der $k$ten Reihe dieser Determinante, so drücken sich die Biegungen und Drillungen prismatischer Stäbe durch die Verhältnisse:

$$(3)\qquad S_{hk}/S = s_{hk}$$

aus, deren Anzahl wegen der Relation $s_{hk} = s_{kh}$ im allgemeinen 21 beträgt.

Für das rhombische System verschwinden von diesen Verhältnissen zwölf und bleiben nur die neun folgenden übrig:

$$s_{11}, s_{22}, s_{33}, s_{44}, s_{55}, s_{66}, s_{23}, s_{31}, s_{12}.$$

Die Biegung η eines prismatischen Stabes ist gegeben durch die Formel:

$$(4)\qquad \eta = \frac{EPL^3}{4BD^3},$$

worin L die Länge, B die Breite, D die Dicke des Prismas, P die Belastung und E den Coëfficienten der linearen Dilatation (das Reciproke des sogenannten Elasticitätscoëfficienten E, der passender Biegungs- oder Dehnungswiderstand genannt würde) bezeichnet, der sich durch die s_{hk} folgendermassen ausdrückt. Es ist, falls α, β, γ die Richtungscosinus der Längsrichtung des Prismas bezeichnen:

$$(5)\quad \begin{aligned} \mathrm{E} = 1/E = {} & s_{11}\alpha^4 + s_{22}\beta^4 + s_{33}\gamma^4 \\ & + (s_{44} + 2s_{23})\beta^2\gamma^2 + (s_{55} + 2s_{31})\gamma^2\alpha^2 + (s_{66} + 2s_{12})\alpha^2\beta^2. \end{aligned}$$

Nach diesem Werthe ist es möglich, durch Biegungsbeobachtungen sechs Aggregate der neun s_{hk} oder der neun Elasticitätsconstanten c_{hk} zu bestimmen. Wir bezeichnen diejenigen Stäbchen, welche mit ihren Längsaxen in die Richtungen der drei Krystallaxen fallen, mit I, II, III; ihre Beobachtung ergibt die Grössen von:

$$(6)\qquad \mathrm{E}_I = s_{11}, \ \mathrm{E}_{II} = s_{22}, \ \mathrm{E}_{III} = s_{33}.$$

Von den Aggregaten $(s_{44} + 2s_{23})$ etc. bleibt in (5) je eines übrig, wenn die Längsaxe des Stäbchens in eine Hauptebene fällt; die Stäbchen, welche so in der YZ-, ZX-, XY-Ebene liegen, seien mit IV, V, VI bezeichnet; ihre Beobachtung gibt:

$$(7)\qquad \left\{ \begin{aligned} \mathrm{E}_{IV} &= s_{22}\beta^4 + s_{33}\gamma^4 + (s_{44} + 2s_{23})\beta^2\gamma^2, \\ \mathrm{E}_V &= s_{33}\gamma^4 + s_{11}\alpha^4 + (s_{55} + 2s_{31})\gamma^2\alpha^2, \\ \mathrm{E}_{IV} &= s_{11}\alpha^4 + s_{22}\beta^4 + (s_{66} + 2s_{12})\alpha^2\beta^2. \end{aligned} \right.$$

Schliesst die Längsaxe mit den beiden bezüglichen Krystallaxen die Winkel $\pi/4$ ein, so wird am einfachsten:

$$(8)\qquad 4\mathrm{E}_{IV} = s_{22} + s_{33} + s_{44} + 2s_{23} \text{ u. s. f.},$$

oder in Rücksicht auf (6):

$$4\mathrm{E}_{IV} - (\mathrm{E}_{II} + \mathrm{E}_{III}) = s_{44} + 2s_{23}.$$

Um die drei noch fehlenden Aggregate der s_{hk} zu bestimmen, genügt es, drei Gattungen von Torsionsbeobachtungen vorzunehmen. Es empfiehlt sich vor allem anderen die Drillung von Stäbchen, deren Längs-, Dicken- und Breitenrichtung in Krystallaxen liegen, weil für diesen Fall die Theorie völlig streng durchführbar ist. Die hier möglichen sechs verschiedenen Orientirungen führen auf die Bestimmung nur dreier Aggregate, nämlich dreier specieller Werthe des allgemeinen Drillungscoëfficienten T, des Reciproken des sonst

gebräuchlichen Factors T (des Drillungswiderstandes), der für rhombische Krystalle die Gestalt annimmt:

$$
\begin{aligned}
(9)\quad \mathrm{T} = {} & 4(s_{11}\,\alpha^2\alpha_1{}^2 + s_{22}\,\beta^2\beta_1{}^2 + s_{33}\,\gamma^2\gamma_1{}^2) \\
& + 2[(s_{44} + 4s_{23})\beta\beta_1\gamma\gamma_1 + (s_{55} + 4s_{13})\gamma\gamma_1\alpha\alpha_1 + (s_{66} + 4s_{12})\alpha\alpha_1\beta\beta_1] \\
& + s_{44}(\beta^2\gamma_1{}^2 + \gamma^2\beta_1{}^2) + s_{55}(\gamma^2\alpha_1{}^2 + \alpha^2\gamma_1{}^2) + s_{66}(\alpha^2\beta_1{}^2 + \beta^2\alpha_1{}^2);
\end{aligned}
$$

darin bezeichnen α, β, γ wie vorhin die Richtungscosinus der Längsrichtung, aber α_1, β_1, γ_1 diejenigen der grösseren Querdimension.

Die angedeuteten sechs Orientirungen der Stäbchen seien nun so bezeichnet, dass zu dem Index I, II, III, welcher die Lage der Längsaxe in der I., II. oder III. Krystallaxe andeutet, die Indices a, b, c hinzugefügt werden, entsprechend der Richtung der Breite des Stäbchens; z. B. hat also das Prisma III_a die Längsaxe parallel der dritten, die Breite parallel der ersten Krystallaxe.

Die speciellen Werthe des Drillungscoëfficienten für die sechs speciellen Orientirungen sind:

$$(10)\quad \mathrm{T}_{II_c} = \mathrm{T}_{III_b} = s_{44},\ \mathrm{T}_{III_a} = \mathrm{T}_{I_c} = s_{55},\ \mathrm{T}_{I_b} = \mathrm{T}_{II_a} = s_{66},$$

entsprechend dem allgemeinen Satze, dass der Werth von T sich bei der Vertauschung der Richtungen von Länge und Breite nicht ändert.

Die Drillung eines jeden der genannten Stäbchen hängt von den beiden Coëfficienten T ab, welche den seiner Längsrichtung entsprechenden Zahlenindex haben; z. B. ist für die Gattung (II_c) der Drillungswinkel τ:

$$\tau_{II_c} = \frac{3\,\mathrm{T}_{II_c}\,L\,N}{B\,D^3\left(1 - \frac{3}{16}\,\lambda\,\frac{D}{B}\sqrt{\frac{\mathrm{T}_{II_a}}{\mathrm{T}_{II_c}}}\right)},$$

hingegen für (II_a):

$$\tau_{II_a} = \frac{3\,\mathrm{T}_{II_a}\,L\,N}{B\,D^3\left(1 - \frac{3}{16}\,\lambda\,\frac{D}{B}\sqrt{\frac{\mathrm{T}_{II_c}}{\mathrm{T}_{II_a}}}\right)},$$

und ebenso für die vier übrigen.

In diesen Formeln haben die Buchstaben L, B, D die frühere Bedeutung, N ist das um die Längsaxe ausgeübte Drehungsmoment, λ eine Function von D/B, welche für

Werthe desselben kleiner als 1/3 merklich constant gleich $= 3{,}361$ ist.

Da das Verhältniss D/B eine kleine Grösse ist, so ist das zweite Glied des Nenners von nur geringem Einfluss, und für die Berechnung der Coëfficienten T genügt es, zunächst Näherungswerthe zu bilden, indem man jenes Glied gleich Null, oder besser, da die T voraussichtlich nicht sehr stark differiren werden, gleich $3\lambda D/16B$ nimmt, und mit den so erhaltenen dann die definitive Berechnung desselben auszuführen.

Ist das benutzte Stäbchen nicht streng prismatisch, so ist in die Torsionsformeln (11) für den Werth B und D einfach das arithmetische Mittel der beobachteten Dimensionen auf dem in Betracht kommenden Stück zu setzen, da bei der Drillung alle Querschnitte gleich viel in Anspruch genommen sind. In der Biegungsformel (4) lässt sich dies nur für die wenig variirende Breite B thun; die Dicke D, welche in $(n+1)$ gleich weit voneinander entfernten Querschnitten gemessen ist, entspricht stets sehr nahe dem Gesetz:

$$D = D_0 \pm \alpha\delta_1 + \alpha^2\delta_2, \quad \alpha = 0,\ 1,\ 2, \ldots;$$

die in Rechnung zu ziehende Dicke ist dann gegeben durch:

$$(D) = D_0 + \frac{n^2}{40}\left(\delta_2 - \frac{2\delta_1{}^2}{D_0}\right). \tag{12}$$

Aus den neun, nach dem Obigen durch die Biegungs- und Drillungsbeobachtungen zu findenden Determinantenverhältnissen s_{hk} bestimmen sich die neun Elasticitätsconstanten c_{hk} durch die Formeln:

$$\begin{array}{ll} c_{11}s_{11} + c_{12}s_{12} + c_{13}s_{13} = 1, & c_{21}s_{31} + c_{22}s_{32} + c_{23}s_{33} = 0 \\ c_{21}s_{21} + c_{22}s_{22} + c_{23}s_{23} = 1, & c_{31}s_{11} + c_{32}s_{12} + c_{33}s_{13} = 0 \\ c_{31}s_{31} + c_{32}s_{32} + c_{33}s_{33} = 1, & c_{11}s_{21} + c_{12}s_{22} + c_{13}s_{23} = 0 \end{array} \tag{13}$$

$$c_{44}s_{44} = 1, \quad c_{55}s_{55} = 1, \quad c_{66}s_{66} = 1.$$

Hieraus findet sich, falls man setzt:

$$\begin{vmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{vmatrix} = \sigma, \text{ des System Werthe:} \tag{14}$$

$$c_{11} = \frac{1}{\sigma}\begin{vmatrix} s_{22} & s_{23} \\ s_{32} & s_{33} \end{vmatrix}, \quad c_{22} = \frac{1}{\sigma}\begin{vmatrix} s_{33} & s_{31} \\ s_{13} & s_{11} \end{vmatrix}, \quad c_{33} = \frac{1}{\sigma}\begin{vmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{vmatrix},$$

$$c_{23} = \frac{1}{\sigma} \begin{vmatrix} s_{31} & s_{32} \\ s_{11} & s_{12} \end{vmatrix}, \quad c_{31} = \frac{1}{\sigma} \begin{vmatrix} s_{12} & s_{13} \\ s_{22} & s_{23} \end{vmatrix}, \quad c_{12} = \frac{1}{\sigma} \begin{vmatrix} s_{23} & s_{21} \\ s_{33} & s_{31} \end{vmatrix},$$

$$c_{44} = 1/s_{44}, \quad c_{55} = 1/s_{55}, \quad c_{66} = 1/s_{66}.$$

Diese neun Constanten werden voneinander abhängig, wenn die Molecüle des Krystalles keine Polarität besitzen, ihre Wechselwirkungen also nur Functionen der Entfernungen sind; in diesem Falle ist nämlich:

(15) $$c_{44} = c_{23}, \quad c_{55} = c_{31}, \quad c_{66} = c_{12}.$$

Die Resultate der Beobachtung gestatten zu beurtheilen, ob die erwähnte Hypothese für eine bestimmte Substanz zulässig ist.

Da die Constanten c_{hk} aus den nahezu direct gefundenen s_{hk} sich erst durch complicirte Rechnungen bestimmen, werden sie relativ ungenauer sein als diese. Für die Bestimmung der Grösse der elastischen Deformationen kommen aber ausschliesslich jene s_{hk} in Betracht und besitzen demnach die grössere praktische Wichtigkeit.

Beispielsweise wird ein beliebiges Stück eines rhombischen Krystalles, welches einem allseitig gleichen Druck p ausgesetzt wird, parallel den Hauptaxen lineäre Dilatationen x_x, y_y, z_z erfahren, die gegeben sind durch:

$$x_x = -p(s_{11} + s_{12} + s_{13}), \quad y_y = -p(s_{21} + s_{22} + s_{23}),$$
$$z_z = -p(s_{31} + s_{32} + s_{33});$$

die Coëfficienten der lineären Dilatation sind also:

(16) $$A_a = s_{11} + s_{12} + s_{13}, \quad A_b = s_{21} + s_{22} + s_{23}, \quad A_c = s_{31} + s_{32} + s_{33},$$

der Coëfficient der cubischen Dilatation (identisch mit dem reciproken sogenannten Elasticitätsmodul) aber wird:

(17) $$M = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{23} + s_{31} + s_{12}).$$

Zwei Ebenen innerhalb oder aussen an dem Krystall, deren Normalen durch die Richtungscosinus α_1, β_1, γ_1 und α_2, β_2, γ_2 definirt sind und den Winkel χ einschliessen, werden bei allseitig gleichem Druck gedreht, sodass der Winkel χ einen Zuwachs $\delta\chi$ erfährt, der gegeben ist durch:

(18) $$\begin{aligned} \sin\chi \cdot \delta\chi = -p\{ & (s_{11} + s_{12} + s_{13})\,[2\alpha_1\alpha_2 - (\alpha_1^2 + \alpha_2^2)\cos\chi] \\ & + (s_{21} + s_{22} + s_{23})\,[2\beta_1\beta_2 - (\beta_1^2 + \beta_2^2)\cos\chi] \\ & + (s_{31} + s_{32} + s_{33})\,[2\gamma_1\gamma_2 - (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)\cos\chi]\}, \end{aligned}$$

wobei $\cos\chi = \alpha_1\alpha_2 + \beta_1\beta_2 + \gamma_1\gamma_2$.

Hierdurch bestimmen sich die Winkeländerungen, die ein rhombischer Krystall durch allseitig gleichen Druck erfährt.

Ein mit seinen Flächen zu den Hauptaxen a, b, c oder X, Y, Z normales Prisma wird unter der Wirkung von Drucken p_a, p_b, p_c auf die zu a, b, c normalen Flächenpaare Deformationen erleiden, die gegeben sind durch:

$$(19)\begin{cases} x_x = -(p_a s_{11} + p_b s_{12} + p_c s_{13}), \quad y_y = -(p_a s_{21} + p_b s_{22} + p_c s_{23}), \\ \qquad z_z = -(p_a s_{31} + p_b s_{32} + p_c s_{33}), \quad y_z = z_x = x_y = 0; \end{cases}$$

die Erwärmung eines beliebigen Stückes eines rhombischen Krystalles um ϑ Grad ergiebt:

$$(20)\begin{cases} x_x = \vartheta(q_a s_{11} + q_b s_{12} + q_c s_{13}), \quad y_y = \vartheta(q_a s_{21} + q_b s_{22} + q_c s_{23}), \\ \qquad z_z = \vartheta(q_a s_{31} + q_b s_{32} + q_c s_{33}), \quad y_z = z_x = x_y = 0, \end{cases}$$

worin q_a, q_b, q_c das Maass der Wärmeabstossung parallel je einer Hauptaxe bezeichnet. Bei einem wie gesagt prismatischen Stück lässt sich hiernach die Wirkung der Erwärmung durch drei passend gewählte Drucke p_a, p_b, p_c aufheben. Sind die s_{hk} durch Elasticitätsbeobachtungen und ebenso die thermischen Ausdehnungscoëfficienten a_a, a_b, a_c parallel den Hauptaxen bestimmt, so lassen sich die Grössen q_a, q_b, q_c aus den Gleichungen:

$$(21)\begin{cases} a_a = q_a s_{11} + q_b s_{12} + q_c s_{13}, \quad a_b = q_a s_{21} + q_b s_{22} + q_c s_{23}, \\ \qquad a_c = q_a s_{31} + q_b s_{32} + q_c s_{33} \end{cases}$$

berechnen; man erhält:

$$q_a = \frac{1}{\sigma}\left(a_a \begin{vmatrix} s_{22} & s_{23} \\ s_{32} & s_{33} \end{vmatrix} + a_b \begin{vmatrix} s_{32} & s_{33} \\ s_{12} & s_{13} \end{vmatrix} + a_c \begin{vmatrix} s_{12} & s_{13} \\ s_{22} & s_{23} \end{vmatrix}\right) \text{ u. s. f.,}$$

oder kürzer nach (14) in merkwürdig einfacher Beziehung[1]):

1) Diese Beziehung findet eine allgemeine und directe Begründung durch folgende Erwägung. Die Zuwachse der molekularen Drucke (X_x) .. werden als lineäre Functionen der Temperaturerhöhung ϑ angesehen, also wird $(X_x) = q_a\vartheta$, $(Y_y) = q_b\vartheta$, $(Z_z) = q_c\vartheta$, $(Y_z) = q'_a\vartheta$, $(Z_x) = q'_b\vartheta$ $(X_y) = q'_c\vartheta$ zu setzen sein. Bei einem gleichförmig erwärmten Körper, der äusseren Drucken nicht ausgesetzt ist, findet Gleichgewicht statt, wenn gilt:

$$X_x + (X_x) = 0, \quad Y_y + (Y_y) = 0, \quad \ldots\ldots,$$

wobei wie gewöhnlich:

$$-X_x = c_{11} x_x + c_{12} y_y + c_{13} z_z + c_{14} y_z + c_{15} z_x + c_{16} x_y.$$

. . . .

$$(22)\quad \begin{cases} q_a = a_a c_{11} + a_b c_{12} + a_c c_{13}, \; q_b = a_a c_{21} + a_b c_{22} + a_c c_{23}, \\ q_c = a_a c_{31} + a_b c_{32} + a_c c_{33}. \end{cases}$$

Endlich sei noch angefügt, dass die Drillung τ eines Kreiscylinders, aus der Substanz eines rhombischen Krystalles gefertigt, sich durch die Grössen s_{hk} folgendermassen bestimmt. Ist R der Radius des Querschnittes, L die Länge des Cylinders, N das wirkende Moment, und sind α, β, γ die Richtungscosinus der Axe, so gilt:

$$(23)\qquad \tau = \frac{LN\mathrm{T}'}{\pi R^4}, \qquad \text{worin:}$$

$$(24)\quad \begin{cases} \mathrm{T}' = \alpha^2(s_{55} + s_{66}) + \beta^2(s_{66} + s_{44}) + \gamma^2(s_{44} + s_{55}) \\ \quad + 4\beta^2\gamma^2(s_{22} + s_{33} - s_{44} - 2s_{23}) \\ \quad + 4\gamma^2\alpha^2(s_{33} + s_{11} - s_{55} - 2s_{31}) \\ \quad + 4\alpha^2\beta^2(s_{11} + s_{22} - s_{66} - 2s_{12}). \end{cases}$$

Die x_x . . . sind gleichfalls lineäre Functionen der Temperaturerhöhung, und wir setzen daher:

$$x_x = a_a\vartheta, \;\; y_y = a_b\vartheta, \;\; z_z = a_c\vartheta, \;\; y_z = a'_a\vartheta, \;\; z_z = a'_b\vartheta, \;\; x_y = a'_c\vartheta,$$

worin die a die lineären thermischen Ausdehnungscoëfficienten parallel den Coordinatenaxen, die a' die Coëfficienten der thermischen Winkeländerung zwischen diesen Axen bezeichnen; sind die Coordinatenaxen identisch mit den thermischen Hauptaxen, so sind die $a' = 0$.

Sonach erhält man für den Zustand des Gleichgewichtes die Bedingungen:

$$q_a = a_a c_{11} + a_b c_{12} + a_c c_{13} + a'_a c_{14} + a_b c_{15} + a'_c c_{16},$$
$$\cdot \;\; \cdot \;\; \cdot \;\; \cdot \;\; \cdot \;\; \cdot \;\; \cdot$$

von denen die obigen Formeln (22) den dem rhombischen Systeme entsprechenden speciellen Fall darstellen.

Sind die Coordinatenaxen mit den thermischen Hauptaxen identisch, so sind, wie gesagt, die a' gleich Null; daraus folgt aber keineswegs allgemein auch das Verschwinden der q', wie aus den letzten Gleichungen zu sehen, welche hier ergeben:

$$q'_a = a_a s_{41} + a_b s_{42} + a_c s_{43},$$
$$q'_b = a_a s_{51} + a_b s_{52} + a_c s_{53},$$
$$q'_c = a_a s_{61} + a_b s_{62} + a_c s_{63}.$$

Hieraus folgt, dass in den Krystallen der thermische Druck im allgemeinen auch nicht einmal auf den Flächen normal steht, welche normal zu den thermischen Axen liegen, — noch weniger natürlich auf anderen. Hiernach ist die in Hrn. F. Neumann's Vorlesungen über Elasticität (Leipzig 1885 p. 116 u. f.) angestellte Betrachtung zu vervollständigen.

Erläuterungen zu den Beobachtungstafeln.

Die im Folgenden im Auszug gegebenen Beobachtungsresultate sind in derselben Weise angeordnet, wie die entsprechenden in meiner Abhandlung über den Beryll und Bergkrystall[1]), die ausführlichen Tabellen finden sich am unten angegebenen Orte.[2])

Bei der Bestimmung der Dimensionen zeigte sich eine eigenthümliche und mir neue Schwierigkeit, die viele Arbeit verursachte.

Die Stäbchen kamen vom Verfertiger jederzeit im völlig reinen Zustande an — sie waren durch Waschen mit Benzin von dem Kitt befreit, mittelst welches sie auf der Polirscheibe befestigt gewesen waren, und zeigten schönen Glanz. Auf den absichtlich in Form einer schwach gekrümmten Linse geschliffenen Tisch des Sphärometers gebracht, gaben sie deutlich Newton'sche Ringe, das Merkmal dafür, dass sie wirklich sehr nahe zur Berührung mit der Unterlage kamen. Ich hielt es demnach für genügend, die Stäbchen für die Beobachtungen mit Alkohol oder Benzin leicht abzuwaschen und mit einem Leinentuch zu trocknen.

Indess durch einen Zufall wurde ich darauf aufmerksam, dass die anscheinend so reinen Flächen der Stäbchen noch immer mit einer fremdartigen Schicht überzogen waren, die erst bei längerem Aufbewahren in Alkohol oder Benzin und wiederholtem Abreiben verschwindet.

Ich verfolgte diese Erscheinung sorgfältig zuerst bei dem Barytstäbchen II No. 3.

Die erste Messung ergab hier die Werthe:

$$D_0 = 516{,}8, \quad \delta_1 = 1{,}7, \quad \delta_2 = -0{,}89;$$

nachdem das Stäbchen 24 Stunden in Alkohol gelegen hatte, fand sich:

$$D_0 = 515{,}6, \quad \delta_1 = 1{,}6, \quad \delta_2 = -0{,}86,$$

also ein Unterschied der Dicke um etwa 0,001 mm. Um zu sehen, ob die Reinigung eine vollständige wäre, wurde das

1) W. Voigt, Wied. Ann. **31.** p. 474 u. 701. 1887.

2) W. Voigt, Götting. Nachr. 1887, Nr. 19. p. 561.

Stäbchen abermals längere Zeit in Alkohol gelegt und dann sehr kräftig abgerieben; es fand sich nun:

$$D_0 = 515{,}4, \quad \delta_1 = 1{,}6, \quad \delta_2 = -0{,}80.$$

Die so erhaltene Aenderung ist als unmerklich zu bezeichnen und rührt jedenfalls zum grössten Theil von der schleifenden Wirkung des Abreibens her; es scheint mir dadurch erwiesen, dass die einmalige gründliche Reinigung genügend ist.

Schliesslich stellte ich mir noch die Frage, ob das sonst beliebte Poliren blanker Flächen mit Leder nicht vielleicht eine Fettschicht auf dieselben bringt und eben dadurch der Glanz so merklich erhöht wird. Die Messung des mit Leder polirten Stäbchens ergab folgende Werthe:

$$D_0 = 515{,}7, \quad \delta_1 = 1{,}7, \quad \delta_2 = -0{,}85.$$

Es ist also die Dicke des Stäbchens merklich, wenn auch wenig vergrössert worden.

Ich habe demgemäss für das Abreiben der Stäbchen niemals Leder, sondern immer weiches Leinen benutzt.

Die Entdeckung jener Oberflächenschicht geschah leider erst, nachdem alle Messungen vollendet, ja die Beobachtungen am Topas schon gesetzt waren. Es wurde sonach nöthig, die gesammten Dimensionsbestimmungen von vorn anzufangen — eine ermüdende Arbeit, wenn man erwägt, dass sie für Topas und Baryt zusammen über 2000 Messungen erforderten. Den Herren Dr. Drude und Pockels bin ich für die ausdauernde Hülfe, die sie mir hierbei geleistet haben, zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Es war nun die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Biegungen und Drillungen ebenfalls durch die erwähnte Oberflächenschicht beeinflusst würden, und ich habe demgemäss Controlbeobachtungen angestellt. Indess liess sich ein Einfluss nicht mit Sicherheit nachweisen, und ich habe daher von der Wiederholung der übrigen Messungen (wohl 15000 an der Zahl) absehen zu können geglaubt. In der That ist es auch plausibel, dass jene dünne Schicht, die wahrscheinlich aus dem Wachs besteht, auf welches, soviel mir bekannt, das

Polirmittel aufgetragen wird, den Deformationen keinen merklichen Widerstand entgegensetzt.

Die Umrechnung der alten Beobachtungen mit den neuen Dimensionswerthen ergab das erfreuliche Resultat, dass der wahrscheinliche Fehler der erhaltenen Biegungs- und Drillungsconstanten erheblich vermindert wurde. Die Uebereinstimmung ist namentlich beim Topas, der infolge der grösseren Härte einen gleichmässigeren Schliff erlaubt, weit grösser, als ich erwartet hatte. Der Baryt zeigte nicht nur unregelmässigere Gestalt der Stäbchen, gegen die Kanten hin merklich gerundete Flächen, sondern auch im allgemeinen eine viel dickere Oberflächenschicht, was wohl darauf hindeutet, dass er die Politur schwerer annimmt. Alles dies erklärt die hier schliesslich erreichte geringere — indess noch immer nahe $^1/_{1000}$ betragende — Sicherheit der Endresultate.

Die Biegungen sind mit dem früher beschriebenen[1]) Apparat gemessen, der nur in der Weise vervollkommnet worden war, dass die am unten angegebenen Orte erwähnten Röllchen nicht mehr zwischen Spitzen gingen, sondern mit Schneiden, die ihre Axen bildeten, auf Glasplatten ruhten; die Reibung war auf diese Weise auf Bruchtheile eines Millimeters der Beobachtungsscala herabgesetzt und konnte mit Leichtigkeit in der früher angegebenen Weise völlig eliminirt werden.

Der Werth von 1 mm der Beobachtungsscala betrug nach vielen Bestimmungen, die in der Weise angestellt wurden, dass eine und dieselbe besonders grosse Biegung (ca. 1270 mm der Scala) zugleich mikrometrisch gemessen wurde, 0,0002954 mm; wiederholte Beobachtungen der Biegungen gaben eine Sicherheit bis auf den zehnten Theil — eine Genauigkeit, die in Verbindung mit der Bequemlichkeit der Handhabung den Apparat sehr empfiehlt.

In den Tabellen über die Biegungsbeobachtungen gibt L die Länge des Stäbchens in Millimetern, aus dem Abstand der Schneiden erhalten — eine, da die Schneiden keine mathematischen Linien sind, nicht eben sehr genau bestimmbare

---

1) W. Voigt, Wied. Ann. **31.** p. 476. 1887.

Grösse —, B die in Rechnung zu ziehende Breite, D die Dicke in Spärometertheilen, P die Belastung in Grammen. Die η sind die an der Beobachtungsscala abgelesenen Senkungen in Millimetern der Scala; die mitgetheilten Zahlen sind bereits die Mittelwerthe von 8—12 Ablesungen.

Bei den Biegungen der Topasstäbchen wurde eine besondere Vorsicht dadurch nöthig, dass bei der grossen Starrheit des Materiales und der geringen Länge einiger Gattungen von Stäbchen die unangenehme Fehlerquelle, welche die Eindrückung der Lagerschneiden bei der Belastung darbietet, einen ausserordentlichen Einfluss erreichte. Ein genaues, sehr zeitraubendes Studium dieser Erscheinung hat mir gezeigt, dass dieselbe von Umständen abhängig ist, denen man von vorn herein gewiss keine Bedeutung beilegen würde. Eine kleine Verunreinigung der Oberfläche z. B. durch Berührung mit der Hand, einige mikroskopische Stäubchen oder Fäserchen, die sich zwischen Stäbchen und Lagerschneiden befanden, liessen die Biegung merklich grösser erscheinen — wahrscheinlich indem sie als äusserst dünne Kissen sich bei der Belastung zusammendrückten. Hierfür ein Beispiel. Einige Topasstäbchen waren gebogen worden, bevor sie der Drillung unterworfen wurden; nachdem sie von dem hierbei auf ihre Enden gebrachten Kitt mit Alkohol sorgsam gereinigt waren, wurden sie abermals gebogen und gaben nun eine um 2—3 Theile der Beobachtungsscala grössere Eindrückung der Lagerschneiden; erst nachdem sie längere Zeit in Benzin aufbewahrt waren, stellte sich der ursprüngliche Werth angenähert wieder her. Dies ist wohl nur so zu erklären, dass bei dem erstmaligen Reinigen eine dünne, absolut unsichtbare Schicht des Wachs-Colophonium-Kittes auf der Oberfläche verrieben worden war, die in der angegebenen Weise als weicheres Kissen wirkte und erst bei längerem Aufbewahren in Benzin verschwand.

Nun wäre jener Ueberzug ohne Einfluss auf die Bestimmung der Biegungsconstanten, wenn er die ganze Oberfläche eines jeden Stäbchens gleichmässig bedeckte, denn sein Einfluss würde dann bei Beobachtungen in verschiedenen Längen, vermittelst deren die Eindrückung eliminirt wird, mit

herausfallen; da man dessen aber nicht sicher sein kann, so muss man suchen, ihn durch sorgfältige Reinigung möglichst vollständig zu beseitigen. Das mit Benzin abgewaschene und mit weicher Leinwand getrocknete Stäbchen wurde also gar nicht mit der Hand, sondern nur mit einer Pincette berührt und vor dem Auflegen auf die Lager noch vorsichtig mit einem Pinsel von etwa anhängenden Fäserchen befreit; so gelang es, den Resultaten die Uebereinstimmung zu geben, welche die folgenden Tafeln zeigen.

Für den angeregten Punkt sind dieselben in der folgenden Hinsicht von Bedeutung. Jedes Stäbchen ist erst in der geringsten Länge (14,3 mm) gebogen, die der Apparat bequem gestattete, darauf in der grössten, welche seine Gestalt zuliess, und aus diesen Beobachtungen ist die Durchdrückung der Lagerschneiden bestimmt. Das in der ersten Beobachtungsreihe jeder Tafel neben η stehende η' gibt den so erhaltenen Werth. Fasst man die bei verschiedenen Stäbchen derselben Art so erhaltenen Werthe zusammen, so findet man eine sehr gute Uebereinstimmung. Eine absolute ist schon dadurch ausgeschlossen, dass in den η' nicht nur die Eindrückung der Schneiden, sondern auch diejenige des Stäbchens selbst an der Auflagestelle steckt, und diese je nach der zufälligen Gestalt desselben verschieden sein wird, bei starker convexer Oberfläche selbst grösser. Bei Stäbchen verschiedener Art ist das η' merklich verschieden, offenbar weil diese Eindrückung des Stäbchens mit der Orientirung, Politur etc. desselben wechselt.

Bei der Berechnung der Biegungsconstante E, resp. E ist der mittlere Werth aller η' für dieselbe Gattung in Rechnung gezogen und unter (η') beigeschrieben, weil dadurch eine grössere Sicherheit der Resultate zu gewinnen möglich schien.

Inwieweit dieser Werth nun an den verschiedenen Stellen desselben Stäbchens stattfindet, gestattet eine Reihe von Beobachtungen zu übersehen, welche dasselbe Stäbchen in verschiedenen Längen benutzt, so namentlich IIa Nr. 2. und 4., IIIb Nr. 1. und 2), IV Nr. 1. und 2., V Nr. 1. Die Uebereinstimmung der so erhaltenen Werthe E oder E ist so befriedigend, dass der unangenehme Fehler als eliminirt angesehen werden kann.

Beim Baryt lagen die Verhältnisse im allgemeinen günstiger, da die Biegungen infolge grösserer Länge der Stäbchen und geringerer Starrheit im allgemeinen grösser ausfielen. Nur bei den Sorten I, IV, V und VI ist die Bestimmung von η' in derselben Weise ausgeführt wie beim Topas, bei den übrigen genügte es, sie an einigen Stäbchen anzustellen.

Die Tafeln für die Drillungsbeobachtungen enthalten wiederum zunächst die in Rechnung zu ziehenden Dimensionen, dann die an dem früher beschriebenen[1]) Apparat beobachteten Drehungen σ_P des beweglichen gegen den festen Spiegel in Millimetern der Scala (reducirt von der Tangente auf den Bogen), wie er der Belastung mit dem Gewicht P entspricht; die mitgetheilte Zahl ist aus 20—30 Beobachtungen unter Elimination der Axenreibung berechnet.

Die Entfernung der Spiegel von der Scala betrug 5173 mm, die Millimeter der letzteren waren um 0,00374 zu gross.

Die Rollen des Apparates sind vor dem Beginn der Beobachtungen neu abgedreht und der Hebelarm, an welchem bei den Beobachtungen die Belastung angreift, danach bestimmt. Dies geschah in doppelter Weise. Einmal wurde mittelst eines Schublineales direct der Durchmesser der Rollen plus dem umgelegten Draht, an welchem später die Belastung angehängt wurde, gemessen und davon die einfache (mikroskopisch gemessene) Drahtdicke (0,15 mm) in Abzug gebracht; hierdurch fand sich für den doppelten Hebelarm an beiden Rollen (mit lR und rR bezeichnet):

lR 73,65 mm rR 73,54 mm.

Sodann wurde der erwähnte Draht über die Rollen gelegt und beiderseitig belastet und danach der Abstand der an beiden Seiten herabhängenden Enden direct gemessen; auf diese Weise wurden erhalten:

lR 73,68 mm rR 73,55 mm.

Die Werthe:

lR 73,66 mm rR 73,54 mm.

oder für den einfachen Hebelarm:

36,83 mm 36,77 mm,

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 7. p. 185. 1875.

d. h. im Mittel 36,80, sind hiernach bis über den tausendsten Theil sichergestellt.

Bei der Berechnung des Drillungscoëfficienten T, resp. T aus den Beobachtungen nach Formel (11) zeigte es sich nöthig, um den viel schwierigeren Drillungsbeobachtungen wenigstens annähernd dieselbe Genauigkeit zu geben, die bei den Biegungsbeobachtungen schliesslich erreicht ist, auch den Einfluss der an den Enden der Stäbchen aufgekitteten Stanniolbelege, die ich diesmal viel dicker als früher gewählt hatte, durch eigene Beobachtungen zu bestimmen. Die dadurch nöthig gemachte Correction ist nicht sehr genau und unter der Bezeichnung δT beigeschrieben.

Topas.

Hr. Rittergutsbesitzer v. Janson auf Schloss Gerdauen (Ostpreussen) hat die Freundlichkeit gehabt, mir für die Bestimmung der Elasticitätsconstanten des Topases aus seiner berühmten Sammlung ausgezeichnet schönes Material zu überlassen, und ich bin ihm für sein grossartiges und werthvolles Geschenk zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Hr. v. Janson hat mir drei nahe gleich grosse, gleich gestaltete und gleich gefärbte, hellgrünliche Krystalle von demselben Fundort „von Mursinka im Ural, näher vom kleinen Makruschkinberge bei Alabaschka“ übersandt, ein Umstand von grossem Vortheil, da hierdurch die Garantie gegeben ist, dass das gefundene System von Constanten ebenso als zusammengehörig zu betrachten ist, als wäre es an einem einzigen Individuum erhalten, was ja immer das Erwünschteste sein würde. Die Krystalle waren nahezu parallelepipedisch oder säulenförmig gestaltet und massen ca. 3 cm parallel der Längs-, 2 cm parallel den Queraxen. Es war hiernach möglich, in den verschiedenen Richtungen Stäbchen von 2 bis 3 cm Länge herzustellen. Die Ausführung derselben hat zum Theil die Firma Voigt und Hochgesang hier, nach dem Tode des Leiters dann Dr. Steeg und Reuter in Homburg vor der Höhe übernommen; demgemäss ist die Politur der Stäbchen nicht identisch ausgefallen; die von den letzteren hergestellten (Nr. III, IV und V) sind vollkommener.

Um die Orientirung der beobachteten Stäbchen klar zu stellen, denke ich mir im Topas die c-Axe parallel der Normale auf der Spaltungsrichtung (Basis), die a-Axe in die Brachy-, die b-Axe in die Makrodiagonale gelegt und das System a, b, c mit dem Coordinatensystem X, Y, Z zusammenfallen. Dann sind die sechs benutzten Gattungen Stäbchen durch folgende Bezeichnungen charakterisirt, welche den nebenstehenden Richtungen der Länge L und Breite B entsprechen:

(I_c) : $L \parallel a, \quad B \parallel c$,
(II_a) : $L \parallel b, \quad B \parallel a$,
(III_b) : $L \parallel c, \quad B \parallel b$,
(IV) : $\sphericalangle (L, b) = \sphericalangle (L, c) = 45^0, \quad B \parallel a$
(V) : $\sphericalangle (L, c) = \sphericalangle (L, a) = 45^0, \quad B \parallel b$
(VI) : $\sphericalangle (L, a) = \sphericalangle (L, b) = 45^0, \quad B \parallel c$.

Die verschiedenen Stäbchen derselben Gattung sind durch beigeschriebene Ordnungsnummern unterschieden, welche den in die Stäbchen eingeritzten entsprachen.

Bei den Messungen der Biegungen und der Dimensionen hat Hr. F. Pockels mir freundlichst vielfache Hülfe geleistet.

Biegungen.

Ic	Nr. 1.	$B = 3778$,	$D = 558{,}9$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 35{,}3$,	$\eta' = 3{,}6$,	
		$L = 24{,}2$,	$\eta = 157{,}2$,	$(\eta') = 3{,}6$,	$E = 23\,020\,000$.
Ic	Nr. 2.	$B = 3773$,	$D = 553{,}9$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 36{,}0$,	$\eta' = 3{,}4$,	
		$L = 24{,}2$,	$\eta = 161{,}5$,	$(\eta') = 3{,}6$,	$E = 23\,040\,000$.
Ic	Nr. 3.	$B = 3762$,	$D = 554{,}8$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 36{,}1$,	$\eta' = 3{,}5$,	
		$L = 26{,}2$,	$\eta = 203{,}9$,	$(\eta') = 3{,}6$,	$E = 23\,000\,000$.
Ic	Nr. 4.	$B = 3762$,	$D = 562{,}7$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 35{,}0$,	$\eta' = 4{,}0$,	
		$L = 22{,}2$,	$\eta = 120{,}0$,	$(\eta') = 3{,}6$	$E = 23\,080\,000$.

Gesammtmittel $E_{I_c} = 23\,040\,000$, $\text{E}_{I_c} = 4{,}341 \cdot 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 12000 $\pm 0{,}0023$.

IIa	Nr. 1.	$B = 3786$,	$D = 539{,}4$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 31{,}4$,	$\eta' = 3{,}3$,	
		$L = 22{,}2$,	$\eta = 108{,}6$,	$(\eta') = 3{,}3$,	$E = 28\,800\,000$.

IIa	Nr. 2.	$B = 3775$,	$D = 538,2$,	$P = 200,3$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 31,9$,	$\eta' = 3,6$,	
		$L = 24,2$,	$\eta = 140,4$,	$(\eta') = 3,3$,	$E = 28\,900\,000$.
		$L = 22,2$,	$\eta = 108,8$,	$(\eta') = 3,3$,	$E = 28\,990\,000$.
IIa	Nr. 8.	$B = 3749$,	$D = 533,6$,	$P = 200,3$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 32,5$,	$\eta' = 3,3$,	
		$L = 22,2$,	$\eta = 112,6$,	$(\eta') = 3,3$,	$E = 28\,940\,000$.
IIa	Nr. 4.	$B = 3758$,	$D = 537,5$,	$P = 200,3$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 31,7$,	$\eta' = 3,3$,	
		$L = 24,2$,	$\eta = 141,3$,	$(\eta') = 8,3$,	$E = 28\,940\,000$.
		$L = 22,2$,	$\eta = 110,2$,	$(\eta') = 3,3$,	$E = 28\,880\,000$.
IIa	Nr. 5.	$B = 3758$,	$D = 534,2$,	$P = 200,3$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 32,2$,	$\eta' = 3,2$,	
		$L = 22,2$,	$\eta = 112,2$,	$(\eta') = 3,3$,	$E = 28\,850\,000$.

Gesammtmittel $E_{II_a} = 28\,900\,000$, $\mathbf{E}_{II_a} = 3,460 \cdot 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 19000 $\pm 0,0023$.

IIIb	Nr. 1.	$B = 3845$,	$D = 567,4$,	$P = 110$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 16,4$,	$\eta' = 2,3$,	
		$L = 28,2$,	$\eta = 111,1$,	$(\eta') = 2,3$,	$E = 26\,520\,000$.
		$L = 26,2$,	$\eta = 89,2$,	$(\eta') = 2,3$,	$E = 26\,630\,000$.
IIIb	Nr. 2.	$B = 3877$,	$D = 580,4$,	$P = 110$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 15,55$,	$\eta' = 2,5$,	
		$L = 30,2$,	$\eta = 126,0$,	$(\eta') = 2,3$,	$E = 26\,560\,000$.
		$L = 28,2$,	$\eta = 103,3$,	$(\eta') = 2,3$,	$E = 26\,480\,000$.
		$L = 26,2$,	$\eta = 83,4$,	$(\eta') = 2,3$,	$E = 26\,440\,000$.
IIIb	Nr. 3.	$B = 3870$,	$D = 569,6$,	$P = 110$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 16,0$,	$\eta' = 2,2$,	
		$L = 26,2$,	$\eta = 88,1$,	$(\eta') = 2,3$,	$E = 26\,490\,000$.

Gesammtmittel $E_{III_b} = 26\,520\,000$, $\mathbf{E}_{III_b} = 3,771 \cdot 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 18000 $\pm 0,0026$.

IV	Nr. 1.	$B = 3989$,	$D = 578,3$,	$P = 200,3$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 27,5$,	$\eta' = 4,0$,	
		$L = 32,2$,	$\eta = 271,7$,	$(\eta') = 3,9$,	$E = 26\,610\,000$.
		$L = 30,2$,	$\eta = 224,2$,	$(\eta') = 3,9$,	$E = 26\,680\,000$.
IV	Nr. 2.	$B = 3986$,	$D = 580,9$,	$P = 200,3$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 27,0$,	$\eta' = 3,7$,	
		$L = 32,2$,	$\eta = 268,8$,	$(\eta') = 3,9$,	$E = 26\,560\,000$.
		$L = 30,2$,	$\eta = 222,1$,	$(\eta') = 3,9$,	$E = 26\,580\,000$.
IV	Nr. 3.	$B = 3990$,	$D = 575,4$,	$P = 200,3$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 27,8$,	$\eta' = 4,0$,	
		$L = 30,2$,	$\eta = 227,6$,	$(\eta') = 3,9$,	$E = 26\,650\,000$.

IV	Nr. 4.[1]	$B = 3989$,	$D = 566{,}1$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 29{,}0$,	$\eta' = 3{,}9$,	
		$L = 30{,}2$,	$\eta = 240{,}0$,	$(\eta') = 3{,}9$,	$E = 26\,670\,000$.
IV	Nr. 5.	$B = 3987$,	$D = 577{,}6$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 27{,}5$,	$\eta' = 4{,}1$,	
		$L = 28{,}2$,	$\eta = 183{,}2$,	$(\eta') = 3{,}9$,	$E = 26\,770\,000$.
	Gesammtmittel		$E_{IV} = 26\,650\,000$,		$E_{IV} = 3{,}753 \,.\, 10^{-b}$.
	Wahrscheinlicher Fehler		± 19000,		$\pm 0{,}0027$.
V	Nr. 1.	$B = 3990$,	$D = 574{,}8$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 26{,}1$,	$\eta' = 4{,}0$,	
		$L = 32{,}2$,	$\eta = 254{,}7$,	$(\eta') = 3{,}9$,	$E = 28\,910\,000$.
		$L = 26{,}2$,	$\eta = 139{,}1$,	$(\eta') = 3{,}9$,	$E = 28\,900\,000$.
		$L = 20{,}2$,	$\eta = 65{,}8$,	$(\eta') = 3{,}9$,	$E = 28\,930\,000$.
V	Nr. 2.	$B = 3979$,	$D = 572{,}3$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 26{,}0$,	$\eta' = 3{,}7$,	
		$L = 30{,}2$,	$\eta = 213{,}9$,	$(\eta') = 3{,}9$,	$E = 28\,940\,000$.
V	Nr. 3.	$B = 3987$,	$D = 565{,}3$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 26{,}9$,	$\eta' = 3{,}8$,	
		$P = 30{,}2$,	$\eta = 221{,}4$,	$(\eta') = 3{,}9$,	$E = 28\,940\,000$.
V	Nr. 4.	$B = 3978$,	$D = 575{,}8$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 25{,}7$,	$\eta' = 4{,}0$,	
		$L = 28{,}2$,	$\eta = 171{,}6$,	$(\eta') = 3{,}9$,	$E = 28\,990\,000$.
V	Nr. 5.	$B = 3984$,	$D = 574{,}3$,	$P = 200{,}3$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 26{,}2$,	$\eta' = 4{,}1$,	
		$L = 28{,}2$,	$\eta = 173{,}3$,	$(\eta') = 3{,}9$,	$E = 28\,860\,000$.

Das Stäbchen V Nr. 1 ist, wie oben gesagt, zu einer Untersuchung über die Constanz der Eindrückung η' in möglichst verschiedenen Längen beobachtet; zur Bestimmung von E sind die bei kleinen Längen angestellten Beobachtungen nicht günstig; sie würden also zu viel Einfluss erhalten, wenn man ihnen das volle Gewicht der übrigen beilegen wollte. Ich habe demgemäss den bei den beiden Längen 26,2 mm und 20 mm gefundenen Werthen nur das halbe Gewicht der übrigen beigelegt.

---

1) Die eine Kante dieses Stäbchens war durch Scharten zerstört, welche sich bis ca. 0,1 mm Tiefe in die angrenzende Breitseite, bis nahezu auf die Hälfte der Dicke in die angrenzende Schmalseite erstreckten. Für die Berechnung von E habe ich angenommen, dass sie durch eine gleichmässige Abstumpfung der Kante durch eine Ebene ersetzt werden könnten, welche auf der Schmalseite von der Mitte ausgehend die Kante in 0,05 mm Tiefe abschneidet. Hierdurch ergab sich eine Correction von E im Betrage von 140000. Der Werth, der so erhalten wurde, ist oben angeführt.

	Gesammtmittel		$E_V = 28\,920\,000$,		$\mathrm{E}_V = 3{,}457 \cdot 10^{-8}$.
	Wahrscheinlicher Fehler		$\pm$ 13000		$\pm$ 0,0016.
VI Nr. 1.	$B = 3753$,	$D = 537{,}3$,	$P = 200{,}3$,		
	$L = 14{,}3$,	$\eta = 30{,}7$,	$\eta' = 4{,}7$,		
	$L = 25{,}3$,	$\eta = 148{,}3$,	$(\eta') = 4{,}9$,	$E = 31\,920\,000$.	
VI Nr. 2.	$B = 3762$,	$D = 543{,}6$,	$P = 200{,}3$,		
	$L = 14{,}3$,	$\eta = 30{,}0$,	$\eta' = 5{,}0$,		
	$L = 24{,}25$,	$\eta = 126{,}9$,	$(\eta') = 4{,}9$,	$E = 31\,820\,000$.	
VI Nr. 3.	$B = 3762$,	$D = 542{,}8$,	$P = 200{,}3$,		
	$L = 14{,}3$,	$\eta = 30{,}3$,	$\eta' = 5{,}1$,		
	$L = 24{,}25$,	$\eta = 127{,}5$,	$(\eta') = 4{,}9$,	$E = 31\,820\,000$.	
VI Nr. 4.	$B = 3760$,	$D = 538{,}5$,	$P = 200{,}3$,		
	$L = 14{,}3$,	$\eta = 30{,}6$,	$\eta' = 4{,}8$,		
	$L = 24{,}25$,	$\eta = 130{,}6$,	$(\eta') = 4{,}9$,	$E = 31\,780\,000$.	
VI Nr. 5.	$B = 3763$,	$D = 538{,}8$,	$P = 200{,}3$,		
	$L = 14{,}3$,	$\eta = 30{,}5$,	$\eta' = 4{,}9$,		
	$L = 22{,}2$,	$\eta = 100{,}7$,	$(\eta') = 4{,}9$,	$E = 31\,950\,000$.	
	Gesammtmittel		$E_{VI} = 31\,860\,000$,		$\mathrm{E}_{VI} = 3{,}140 \cdot 10^{-8}$.
	Wahrscheinlicher Fehler		$\pm$ 23000,		$\pm$ 0,0022.

Die durch die vorstehenden Beobachtungen erhaltenen Werthe von E, resp. E sind insofern noch unrichtig, als die benutzten Stäbchen mit ihren Axen nicht genau diejenigen Richtungen haben, welche oben unter den Bezeichnungen I bis IV verstanden sind.

Die Gattungen I bis III sollen mit ihren Axen in die Krystallaxen fallen und weichen von ihnen nur wenig, im Maximum etwa 1,5° ab; da die Symmetrieaxen Richtungen grösster oder kleinster Werthe von E sind, so geben Abweichungen der Richtung auf diese Grösse einen Einfluss zweiter Ordnung, der nicht in Betracht kommt. Die Werthe E_I, E_{II}, E_{III}, sind also als richtig anzusehen.

Die Gattungen IV bis VI sollen mit ihren Längsaxen in Symmetriebenen liegen und mit den in denselben befindlichen Symmetrieaxen den Winkel 45° einschliessen. Eine Abweichung ihrer Axe aus der Symmetrieebene gibt aus demselben Grunde, der eben erörtert ist, nur einen Einfluss zweiter Ordnung, der zu vernachlässigen ist; dagegen ist die Abweichung ihrer Axe von der vorgeschriebenen Lage in der Symmetrie in Rechnung zu ziehen.

Für Stäbchen, die in der bc-Ebene liegen, gilt:

$$(\mathrm{E}_{IV}) = s_{22}\beta^4 + s_{33}\gamma^4 + (s_{44} + 2s_{23})\beta^2\gamma^2.$$

Ist: $\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \delta)$, $\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \delta)$, so gibt dies:

$$(\mathrm{E}_{IV}) = s_{12}(\tfrac{1}{4} + \delta) + s_{33}(\tfrac{1}{4} - \delta) + \tfrac{1}{4}(s_{44} + 2s_{22})$$

oder, wenn man E_{IV}, E_{II}, E_{III} im früheren Sinne benutzt:

$$(\mathrm{E}_{IV}) = \mathrm{E}_{IV} + (\mathrm{E}_{II} - \mathrm{E}_{III})\,\delta_2.$$

Da aber E_{II} und E_{III} direct richtig beobachtet sind, so erhält man aus dem durch Beobachtung gefundenen (E_{IV}) das corrigirte nach der einfachen Formel:

$$\mathrm{E}_{IV} = (\mathrm{E}_{IV}) - (\mathrm{E}_{II} - \mathrm{E}_{III})\,\delta_2,$$

ebenso auch:

$$\mathrm{E}_{V} = (\mathrm{E}_{V}) - (\mathrm{E}_{II} - \mathrm{E}_{I})\,\delta_3, \quad \mathrm{E}_{VI} = (\mathrm{E}_{VI}) - (\mathrm{E}_{I} - \mathrm{E}_{II})\,\delta_1.$$

Hierin bezeichnet δ_1, δ_2, δ_3 resp. die Grösse, um welche der Winkel zwischen der Axe des Stäbchen und der a-, b- oder c-Axe den Werth 45^0 überschreitet.

Diese Winkel zu messen, boten sich zwei Wege.

Da bei dem Ausschneiden der Stäbchen aus der dazu hergestellten Platte durch mechanische Vorrichtungen der Parallelismus der Schnitte erhalten wird und durch das Schleifen der abgesägten Stücke nur eine sehr kleine Veränderung in der Lage der Fläche hervorgebracht werden kann, so bieten sich die Reste der benutzten Platten von selbst zur Bestimmung der Winkel.

Mittelst eines gut gearbeiteten Anlegegoniometers war es möglich, auf diese Weise bis auf $0{,}1^0$ zu constatiren, dass die Längsaxe der Gattung IV mit der Prismenkante, d. h. der c-Axe, sehr genau den Winkel $43{,}8^0$ einschloss, die Gattung V den Winkel $45{,}1^0$. Es war also $\delta_2 = 1{,}2^0$, $\delta_3 = 0{,}1^0$.

Die Gattung VI gestattete leider diese Behandlung nicht, da die zu benutzenden Krystallflächen nicht vollkommen eben waren. Hier musste die optische Bestimmungsmethode eintreten, die auf der Aufsuchung der Polarisationsebenen des normal durch die Stäbchen fortgepflanzten Lichtes beruht. Diese Methode ist deshalb für unseren Zweck bedenklich, weil es nicht ausgeschlossen ist, dass durch irgend welche

Spannungen, die auf das elastische Verhalten bekanntlich nicht einwirken, das optische Verhalten beeinflusst wird. Wenigstens hat Hr. Dr. Drude, der diese Beobachtungen anstellte, gefunden, dass bei den Gattungen IV und V die nach den beiden genannten Methoden erhaltenen Orientirungen nicht übereinstimmen. Für Gattung VI hat er als Mittel aus zahlreichen Messungen den Werth $\delta_1 = 0{,}35^0$ gefunden, und die Messung mit dem Anlegegoniometer zeigte, dass dieser Werth nahe richtig sein muss. Hiernach würde folgendes corrigirte System Constanten folgen:

$$E_I = (4{,}341 \pm 0{,}0023)\,10^{-8},\quad E_{IV} = (3{,}747 \pm 0{,}0027)\,10^{-8},$$
$$E_{II} = (3{,}460 \pm 0{,}0023)\,10^{-8},\quad E_V = (3{,}456 \pm 0{,}0016)\,10^{-8},$$
$$E_{III} = (3{,}771 \pm 0{,}0026)\,10^{-8},\quad E_{VI} = (3{,}145 \pm 0{,}0022)\,10^{-8}.$$

Drillungen.

Ic Nr. 1. $L = 22{,}32$, $B = 3778$, $D = 558{,}1$,
$\sigma_{40} = 122{,}9$, $\delta T = -70000$ (**$T = 13\,410\,000$**).

Ic Nr. 2. $L = 21{,}66$, $B = 3773$, $D = 553{,}1$,
$\sigma_{40} = 121{,}8$, $\delta T = -70000$ **$T = 13\,500\,000$.**

Ic Nr. 3. $L = 23{,}51$, $B = 3762$, $D = 553{,}8$,
$\sigma_{40} = 132{,}3$, $\delta T = -30000$ **$T = 13\,550\,000$.**
$L = 20{,}87$
$\sigma_{40} = 117{,}9$, $\delta T = -20000$ **$T = 13\,480\,000$.**

Ic Nr. 4. $L = 17{,}85$, $B = 3762$, $D = 562{,}5$,
$\sigma_{40} = 95{,}1$, $\delta T = -7000$ **$T = 13\,630\,000$.**

Ic Nr. 5. $L = 15{,}36$, $B = 3767$, $D = 550{,}7$,
$\sigma_{40} = 87{,}45$, $\delta T = -70000$ **$T = 13\,510\,000$.**

Der Werth von T für das Stäbchen Ic Nr. 1 weicht merklich, wenn auch nicht erheblich, von den übrigen ab; ich schiebe dies auf den Umstand, dass das Stäbchen einen kleinen Sprung parallel einer Schmalseite besass, der zwar bei der Biegung ohne Einfluss bleiben, aber die Drillung ein wenig vergrössern, d. h. T verkleinern musste. Es ist daher vielleicht angemessen, diesen Werth von der Beobachtung des Gesammtmittels auszuschliessen. Man erhält dann:

Gesammtmittel $T_{I_c} = 13\,530\,000$, $\mathrm{T}_{I_c} = 7{,}391\,.\,10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 18000 $\pm 0{,}0098$.

IIa Nr. 1. $L = 21{,}06$, $B = 3786$, $D = 538{,}5$.
$\sigma_{40} = 129{,}95$, $\delta T = -80000$ **$T = 13\,360\,000$.**

IIa Nr. 2. $L = 21{,}75$, $B = 3775$, $D = 535{,}7$.

$\sigma_{40} = 135{,}6$, $\delta T = -80000$ $\boldsymbol{T = 13\,340\,000}$.

$L = 18{,}18$

$\sigma_{40} = 114{,}3$, $\delta T = -30000$ $\boldsymbol{T = 13\,280\,000}$.

IIa Nr. 3. $L = 20{,}42$, $B = 3749$, $D = 533{,}1$.

$\sigma_{40} = 130{,}2$, $\delta T = -80000$ $\boldsymbol{T = 13\,440\,000}$.

IIa Nr. 4. $L = 20{,}34$, $B = 3770$, $D = 537{,}5$.

$\sigma_{30} = 95{,}05$, $\delta T = -80000$ $\boldsymbol{T = 13\,370\,000}$.

IIa Nr. 5. $L = 18{,}95$, $B = 3758$, $D = 534{,}1$.

$\sigma_{30} = 90{,}65$, $\delta T = -80000$ $\boldsymbol{T = 13\,350\,000}$.

Gesammtmittel $\boldsymbol{T_{II_a} = 13\,360\,000}$, $\mathbf{T}_{II_a} = \mathbf{7{,}485 \,.\, 10^{-8}}$.

Wahrscheinlicher Fehler ± 14000 $\pm 0{,}0078$

IIIb Nr. 1. $L = 26{,}20$, $B = 3845$, $D = 567{,}5$.

$\sigma_{30} = 160{,}6$, $\delta T = -120\,000$ $\boldsymbol{T = 11\,080\,000}$.

$L = 22{,}26$

$\sigma_{40} = 137{,}65$, $\delta T = -60000$ $\boldsymbol{T = 11\,040\,000}$.

IIIb Nr. 2. $L = 26{,}95$, $B = 3877$, $D = 580{,}6$

$\sigma_{40} = 154{,}3$, $\delta T = -80000$ $\boldsymbol{T = 11\,040\,000}$.

$L = 25{,}05$

$\sigma_{40} = 144{,}6$, $\delta T = -40000$ $\boldsymbol{T = 10\,980\,000}$.

IIIb Nr. 3. $L = 23{,}25$, $B = 3870$, $D = 569{,}7$.

$\sigma_{40} = 139{,}6$, $\delta T = -120\,000$ $\boldsymbol{T = 11\,100\,000}$.

$L = 20{,}76$

$\sigma_{40} = 126{,}4$, $\delta T = -60000$ $\boldsymbol{T = 11\,020\,000}$.

Gesammtmittel $\boldsymbol{T_{III_b} = 11\,040\,000}$, $\mathbf{T}_{III_b} = \mathbf{90{,}59 \,.\, 10^{-8}}$.

Wahrscheinlicher Fehler ± 12000 $\pm 0{,}0099$.

Resultate.

Die im Obigen bestimmten Zahlen stellen wir hier nochmals zusammen, und zwar beschränken wir uns auf die Grössen E und T, da diese für die Anwendungen der Theorie direct in Betracht kommen.

Wir haben gefunden:

$$(25)\quad \left\{\begin{array}{l} E_I \;\; = (4{,}341 \pm 0{,}0023)\,10^{-8}, \quad E_{IV} = (3{,}747 \pm 0{,}0027)\,10^{-8}, \\ E_{II} \;= (3{,}460 \pm 0{,}0023)\,10^{-8}, \quad E_V \;= (3{,}456 \pm 0{,}0016)\,10^{-8}, \\ E_{III} = (3{,}771 \pm 0{,}0026)\,10^{-8}, \quad E_{VI} = (3{,}145 \pm 0{,}0022)\,10^{-8}, \\ \qquad\qquad T_{II_c} = T_{III_b} = (9{,}059 \pm 0{,}0099)\,10^{-8}, \\ \qquad\qquad T_{III_a} = T_{I_c} \;= (7{,}391 \pm 0{,}0098)\,10^{-8}, \\ \qquad\qquad T_{I_b} \;= T_{II_a} = (7{,}485 \pm 0{,}0078)\,10^{-8}. \end{array}\right.$$

Der wahrscheinliche Fehler beträgt im Mittel noch nicht ein Tausendtheil des gesammten Werthes, und da das für die Beobachtung benutzte Material tadellos war, so kann eine Unsicherheit dieser Zahlen über diesen Betrag hinaus wohl nur entweder von etwaigen Fehlern bei der recht schwierigen Auswerthung des Sphärometers oder von Fehlern bei der Bestimmung der Dimensionen, welche in Unvollkommenheiten der Politur, fremdartigen Oberflächenschichten und dergleichen ihren Grund haben, herrühren. Aber derartige Fehlerquellen, welche auf alle nahe gleich dicken Stäbchen in gleicher Weise einwirken, modificiren auch die Werthe der s_{hk} und c_{hk} im gleichen Verhältnisse, sodass sie auf die interessanteste Frage nach dem Verhältnisse der Constanten c_{kk} ohne Einfluss bleiben.

Die vorstehenden Werthe bestimmen zunächst nach den Formeln (6), (8) und (10) sogleich folgendes System:

$$(26)\quad \left\{\begin{array}{ll} s_{11}=(4{,}341\pm 0{,}0023)\,10^{-8}, & s_{23}=-(0{,}651\pm 0{,}0083)\,10^{-8}, \\ s_{22}=(3{,}460\pm 0{,}0023)\,10^{-8}, & s_{31}=-(0{,}840\pm 0{,}0077)\,10^{-8}. \\ s_{33}=(3{,}771\pm 0{,}0026)\,10^{-8}, & s_{12}=-(1{,}353\pm 0{,}0067)\,10^{-8}. \\ s_{44}=(9{,}059\pm 0{,}0099)\,10^{-8}, & \\ s_{55}=(7{,}391\pm 0{,}0098)\,10^{-8}, & \\ s_{66}=(7{,}485\pm 0{,}0078)\,10^{-8}. & \end{array}\right.$$

Hierin sind wahrscheinlichen Fehler der s_{23}, s_{31} und s_{12} durch die Wurzeln aus der Summe der Quadrate der wahrscheinlichen Fehler ihrer Theile nach den Formeln (8) gegeben; die s_{23}, s_{31} und s_{12} sind naturgemäss am ungenauesten bestimmt, da sie sich aus je vier völlig unabhängigen Beobachtungsreihen bestimmen.

Diese neun Werthe (26) sind, wie oben ausgeführt, die für alle Anwendungen massgebenden Aggregate der Elasticitätsconstanten, welche in anderen Combinationen kaum vorkommen dürften; darum ist die vorstehende Zusammenstellung eines der Hauptresultate unserer Untersuchung.

Die erhaltenen Zahlen gestatten zunächst, nach der Formel (5) den allgemeinen Ausdruck für den Dehnungscoëfficienten E zu bilden. Wir erhalten:

$$(27)\quad \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{E} = 1/E = [4{,}341 \,.\, \alpha^4 + 3{,}460 \,.\, \beta^4 + 3{,}771 \,.\, \gamma^4 \\ \quad + 2\,(3{,}879 \,.\, \beta^2\gamma^2 + 2{,}856 \,.\, \gamma^2\alpha^2 + 2{,}390 \,.\, \alpha^2\beta^2] \,.\, 10^{-8}. \end{array} \right.$$

Maxima und Minima erlangt E nur in den Hauptebenen; dieselben haben folgende Lagen und Werthe:

I. bc-Ebene, $\sphericalangle L,\, a = \frac{\pi}{2}$

$$\begin{array}{ll} \sphericalangle L, b = 0, & \mathrm{E}_{II} = 3{,}460 \,.\, 10^{-8}, \\ \sphericalangle L, b = 63^0 5', & (\mathrm{E}_{IV}) = 3{,}792 \,.\, 10^{-8}, \\ \sphericalangle L, b = 90^0, & \mathrm{E}_{III} = 3{,}771 \,.\, 10^{-8}. \end{array}$$

II. ca-Ebene, $\sphericalangle L,\, b = \frac{\pi}{2}$

$$\begin{array}{ll} \sphericalangle L, c = 0, & \mathrm{E}_{III} = 3{,}771 \,.\, 10^{-8}, \\ \sphericalangle L, c = 39^0 5', & (\mathrm{E}_{V}) = 3{,}422 \,.\, 10^{-8}, \\ \sphericalangle L, c = 90^0. & \mathrm{E}_{I} = 4{,}341 \,.\, 10^{-8}. \end{array}$$

III. ab-Ebene, $\sphericalangle L,\, c = \frac{\pi}{2}$

$$\begin{array}{ll} \sphericalangle L, a = 0, & \mathrm{E}_{I} = 4{,}341 \,.\, 10^{-8}, \\ \sphericalangle L, a = 53^0 08', & (\mathrm{E}_{VI}) = 3{,}128 \,.\, 10^{-8}, \\ \sphericalangle L, a = 90^0, & \mathrm{E}_{II} = 3{,}460 \,.\, 10^{-8}. \end{array}$$

Das Minimum von E in der ab-Ebene gibt den kleinsten Werth, der für Topas existirt, und damit den kleinsten bisher bekannten überhaupt; es entspricht ihm ein Elasticitätscoëfficient oder, nach der von mir vorgeschlagenen Bezeichnung, ein Dehnungswiderstand von 32 450 000 g.

Die Abhängigkeit von E mit der Richtung wird durch Fig. 5 (Taf. VIII) veranschaulicht, welche die Gestalt der drei Schnittcurven der Oberfläche (27) mit den Symmetrieebenen darstellt. Die Grösse der Längsdehnung oder Biegung eines Cylinders von constanten Dimensionen ist bei wechselnder Orientirung seiner Axe mit E proportional.

Der allgemeine Werth des Drillungscoëfficienten T lautet nach dem System (26) und der Formel (9):

$$(28)\quad \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{T} = 1/T = [17{,}36 \,.\, \alpha^2\alpha_1^{\,2} + 13{,}84 \,.\, \beta^2\beta_1^{\,2} + 15{,}08 \,.\, \gamma^2\gamma_1^{\,2} \\ \quad + 12{,}910 \,.\, \beta\beta_1\gamma\gamma_1 + 8{,}06 \,.\, \gamma\gamma_1\alpha\alpha_1 + 4{,}146 \,.\, \alpha\alpha_1\beta\beta_1 \\ \quad + 9{,}059(\beta^2\gamma_1^{\,2} + \gamma^2\beta_1^{\,2}) + 7{,}391\,(\gamma^2\alpha_1^{\,2} + \alpha^2\gamma_1^{\,2}) \\ \quad + 7{,}485(\alpha^2\beta_1^{\,2} + \beta^2\alpha_1^{\,2})]\, 10^{-8}; \end{array} \right.$$

er eignet sich weniger für die Discussion und graphische Darstellung, da er von zwei Richtungen (L und B) abhängig

ist. Einfache Werthe erhält man, wenn man die eine der beiden Richtungen in eine Axe festlegt, also z. B. nach der Abhängigkeit des Drillungscoëfficienten von der Lage der Querdimensionen des Prismas fragt, wenn die Längsaxe in die a-Axe fällt. Dafür wird:

$$T = 7{,}391 \cdot \gamma_1^2 + 7{,}485 \cdot \beta_1^2,$$

— ein Werth, der zeigt, dass Maxima und Minima eintreten, wenn die Querdimensionen ebenfalls in Krystallaxen liegen.

Sehr übersichtlich ist der Werth des Drillungscoëfficienten für einen Kreiscylinder, welcher nach (24) hier lautet:

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} T' = (&14{,}88 \cdot \alpha^2 + 16{,}54 \cdot \beta^2 + 16{,}45 \cdot \gamma^2 \\ &- 2{,}10 \cdot \beta^2\gamma^2 + 9{,}60 \cdot \gamma^2\alpha^2 + 12{,}09 \cdot \alpha^2\beta^2) \cdot 10^{-8}, \end{aligned} \right.$$

oder:

$$\begin{aligned} = (&14{,}88\,\alpha^4 + 16{,}54\,\beta^4 + 16{,}45\,\gamma^4 \\ &+ 30{,}89\,\beta^2\gamma^2 + 40{,}89\,\gamma^2\alpha^2 + 43{,}51\,\alpha^2\beta^2) \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Die Maxima und Minima in den Hauptschnitten haben folgende Lagen und Werthe:

I. bc-Ebene, $\quad \sphericalangle L, a = \frac{\pi}{2}$

$$\begin{aligned} &\sphericalangle L, b = 0, & &T'_{II} = 16{,}54 \cdot 10^{-8}, \\ &\sphericalangle L, b = 44^0 54', & &(T'_{IV}) = 15{,}97 \cdot 10^{-8}, \\ &\sphericalangle L, b = 90^0, & &T'_{III} = 16{,}45 \cdot 10^{-8}, \end{aligned}$$

II. ca-Ebene, $\quad \sphericalangle L, b = \frac{\pi}{2}$

$$\begin{aligned} &\sphericalangle L, c = 0, & &T'_{III} = 15{,}45 \cdot 10^{-8}, \\ &\sphericalangle L, c = 44^0 6', & &(T'_{V}) = 18{,}08 \cdot 10^{-8}, \\ &\sphericalangle L, c = 90^0, & &T'_{I} = 14{,}88 \cdot 10^{-8}, \end{aligned}$$

III. ab-Ebene, $\quad \sphericalangle L, b = \frac{\pi}{2}$

$$\begin{aligned} &\sphericalangle L, a = 0, & &T'_{I} = 14{,}88 \cdot 10^{-8}, \\ &\sphericalangle L, a = 45^0 52', & &(T'_{VI}) = 18{,}75 \cdot 10^{-8}, \\ &\sphericalangle L, a = 90^0, & &T'_{II} = 16{,}54 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Die Abhängigkeit der Grösse T′ von der Richtung wird durch die Figur 7 dargestellt, in welcher die drei Hauptschnitte der Oberfläche (29) gezeichnet sind. Die Grösse der Drillung eines Kreiscylinders von constanten Dimen-

sionen ist bei wechselnder Richtung seiner Axe mit T' proportional.

Aus dem System der s_{hk} (26) folgend weiter die Coëfficienten der linearen Dilatation bei allseitig gleichem Druck nach (16) folgendermassen:

$$(30) \quad A_a = 2{,}148 \,.\, 10^{-8}, \quad A_b = 1{,}456 \,.\, 10^{-8}, \quad A_c = 2{,}280 \,.\, 10^{-8};$$

ebenso der Coëfficient der dabei eintretenden cubischen Dilatation nach (17):

$$M = 5{,}884 \,.\, 10^{-8},$$

letzterer noch kleiner als selbst für Beryll, für welchen die Beobachtungen $M = 7{,}255 \,.\, 10^{-8}$ ergeben hatten.

Die Elasticitätsconstanten selbst, wie sie für das rhombische Krystallsystem in den Formeln (1) definirt sind, bestimmen sich nach den Gleichungen (14), natürlich durch die complicirte Rechnung zum Theil mit verhältnissmässig geringer Genauigkeit, wie folgt:

$$(31) \left\{ \begin{array}{lll} c_{11} = 28{,}7_0 \,.\, 10^6, & c_{22} = 35{,}6_0 \,.\, 10^6, & c_{33} = 30{,}0_2 \,.\, 10^6, \\ c_{44} = 11{,}0_4 \,.\, 10^6, & c_{55} = 13{,}5_3 \,.\, 10^6, & c_{66} = 13{,}3_6 \,.\, 10^6, \\ c_{23} = 9{,}0_1 \,.\, 10^6, & c_{31} = 8{,}6_1 \,.\, 10^6, & c_{12} = 12{,}8_4 \,.\, 10^6. \end{array} \right.$$

Diese Constanten setzen, wie auch das System der s_{hk} (26), die im Eingang erörterte Aufstellung des Krystalles voraus.

Bestände der Topas aus Molecülen, deren Wechselwirkungen nur von den Entfernungen abhängig, also nicht polar wären, so müssten nach (15) die Relationen gelten:

$$c_{44} = c_{23}, \quad c_{55} = c_{31}, \quad c_{66} = c_{12}.$$

Wie gering man immer die Zuverlässigkeit der erhaltenen Zahlen anschlagen möge, so können dieselben als Stütze dieser Beziehungen doch in keinem Falle gelten. Die Beobachtungen lassen also auf eine starke Polarität der Molecüle des Topases schliessen. Die von Hrn. Prof. Riecke[1]) ausgesprochene Anschauung, dass diese Polarität electrischen Ursprunges ist, und Krystalle, welche sie besitzen, pyroelectrisch sein müssen, findet durch dieses Resultat bei den bekannten electrischen Eigenschaften des Topases eine neue Stütze.

---

1) Riecke, Gött. Nachr. 1887. Nr. 7. p. 194.

Schliesslich können wir die gefundenen Werthe noch benutzen, um die Grössen q_a, q_b, q_c zu berechnen, welche nach dem zu den Formeln (22) Gesagten das Maass der thermischen Abstossung parallel den Hauptaxen darstellen.

Nach Beobachtungen von Fizeau[1]) sind die thermischen lineären Dilatationscoëfficienten des Topases parallel seinen Axen

$$a_a = 0{,}000\,004\,84, \quad a_b = 0{,}000\,004\,14, \quad a_c = 0{,}000\,005\,92.$$

Daraus folgt nach den genannten Formeln:

$$q_a = 243, \quad q_b = 263, \quad q_c = 256.$$

Diese Werthe, welche im Vergleich zu sonst bekannten ausserordentlich gross sind, sagen aus, dass der Topas bei einer Erwärmung eine höchst bedeutende Druckkraft entwickelt. Um nämlich die Dilatation aufzuheben, welche er parallel den Axen bei der Erwärmung um nur 1°C. erfährt, würden auf die Flächen eines Prismas normal zu den Axen die Drucke von resp.

243 263 256

Gramm pro Quadratmillimeter, oder circa 24, 26 und 25 Atmosphären ausgeübt werden müssen.

Bemerkenswerth ist die sehr nahe gleiche Grösse dieser drei Zahlen, welche zeigt, dass die Dilatation, welche durch eine Erwärmung eines Topases hervorgebracht wird, sehr vollständig durch einen allseitig gleichen Druck aufgehoben werden kann.

Baryt.

Das Material für die Beobachtungen lieferte mir ein prachtvoller Krystall von Alston Moor in Cumberland, den ich der Güte des Hrn. Prof. Hirschwald in Charlottenburg verdanke. Seine Gestalt war tafelförmig bei einer Dicke von über 2 cm und Querdimensionen von nahe 8 cm; obgleich in erheblichen Theilen von Sprüngen durchzogen, gestattete er doch bei einiger Ueberlegung neun Gattungen verschieden orientirter Stäbchen — also drei mehr, als zur Bestimmung der Constanten absolut nothwendig sind, — in für die Beobachtungen genügenden Dimensionen herzustellen; — ein grosser

1) Fizeau, Pogg. Ann. **135**. p. 383. 1868.

Vortheil, wenn man berücksichtigt, dass die Hauptfrage, welche die Untersuchung zu stellen hat, das Verhältniss der Werthe der Elasticitätsconstanten betrifft, und es immerhin denkbar ist, dass verschiedene Fundorte Krystalle mit ein wenig verschiedenen absoluten Constantenwerthen liefern. Um so mehr fühle ich mich verpflichtet, Hrn. Prof. Hirschwald für die Ueberlassung dieses schönen Stückes den herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Herstellung der Stäbchen für die Messungen ist von den Herren Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. Höhe in ganz vorzüglicher Weise ausgeführt, und die Präparate lassen bei der feinen Politur der Breitseiten die unvergleichliche Reinheit und Klarheit, welche der Krystall in seinem bei weitem grössten Theile besass, aufs deutlichste erkennen.

War sonach ein vollendet schönes Beobachtungsmaterial verfügbar, so bot doch die Ausführung der Beobachtungen, namentlich derjenigen der Drillung, ganz eigenthümliche Schwierigkeiten durch die ausserordentliche Sprödigkeit und Spaltbarkeit des Baryts, welche z. B. diejenige des Flussspaths weit übertrifft. Für die Torsionsbeobachtungen war es nöthig, nahe den Enden kleine Stücke Bleifolie auf die Stäbchen aufzukitten, um dadurch den auf das Stäbchen zu setzenden Spiegelklemmen Halt zu geben, — danach waren die Stäbchen mit ihren beiden Enden an dem Torsionsapparat durch Einklemmen oder Einkitten anzubringen und zu centriren — schliesslich die Spiegelklemmen auf den Stäbchen zu befestigen —; bei allen diesen Operationen, wo die Stäbchen ungleichförmigen Erwärmungen und nicht unerheblichen Drucken ausgesetzt werden mussten, entstanden auch bei peinlichster Vorsicht leicht Sprünge, welche, wenn sie auch nicht das Stäbchen sogleich zerstörten, dasselbe doch für die Beobachtung untauglich machten. Und wenn alle diese gefährlichen Vorbereitungen glücklich überstanden waren, so sprang oft genug das Stäbchen, nachdem es bereits einige Belastungen ausgehalten hatte, aus unbekannten Gründen an einer Befestigungsstelle durch, sodass die ganzen mühsamen Vorbereitungen verloren waren. Unter diesen Umständen war es nöthig, alle einigermassen brauchbaren Fragmente

der Beobachtung zu unterwerfen, um eine Zuverlässigkeit der Endresultate zu erhalten, welche den Verbrauch so schönen Materials rechtfertigt.

Die von einem Stäbchen noch weiter benutzten Bruchstücke sind in den folgenden Tafeln durch an die Ordnungsnummer desselben angefügte Indices bezeichnet.

Die vorstehend beschriebene war aber keineswegs die einzige Schwierigkeit, welche sich aus der grossen Spaltbarkeit des Baryts ergab; es besteht noch eine weitere, welche die Genauigkeit aller an so spaltbarem Material erhaltenen Constanten in Frage stellt.

Wiederholt habe ich bemerkt, dass bei der Erwärmung der Stäbchen behufs Aufkitten der Stanniolbeläge grössere oder geringere Sprünge entstanden, welche sich bei der Abkühlung wieder schlossen, sodass sie absolut unwahrnehmbar wurden, ja mitunter schlossen sich vorhandene Sprünge beim neuen Erwärmen und blieben auch nach der Abkühlung, sogar im polarisirten Lichte, unsichtbar. Man wird aber kaum annehmen dürfen, dass sie nun auch in ihrer Wirkung beseitigt seien; jedenfalls zeigte sich eine auffallende Neigung der Stäbchen, parallel derartigen geschlossenen Sprüngen bei anderer Gelegenheit definitiv zu brechen, und bei dem früher gezeigten bedeutenden Einfluss, welchen kaum sichtbare Spalten auf die Beobachtung ausüben, ist es nur zu wahrscheinlich, dass auch jene geschlossenen Risse einen wenngleich kleineren Einfluss geben.

Ist nun aber hiernach anzunehmen, dass Sprünge vollständig unsichtbar werden und doch noch wirksam sein können — welche Garantie bietet das optisch tadellose Verhalten bei so leicht spaltenden Medien für normale Structur? Und wollte man auch bei der Handhabung der Stäbchen jede Erwärmung vermeiden, so wäre dieselbe bei ihrer Herstellung doch nicht zu umgehen, und die Wirkungen, denen der Krystall im Erdinnern ausgesetzt gewesen ist, entziehen sich nun gar völlig jeder Beurtheilung. Man wird hiernach wohl thun, den durch Beobachtung an so spaltbaren Medien erhaltenen Constantenwerthen nicht allzu grosses Gewicht beizulegen, zwischen verschiedenen an derselben Substanz erhaltenen

Zahlen für die elastischen Widerstände aber der grösseren auch mehr Vertrauen zu schenken, da diese wie manche andere Fehlerquellen (Oberflächenschichten, mangelhafte Politur) zu kleine Werthe veranlassen.

Die grosse Spaltbarkeit des Baryts wirkt endlich noch in einer dritten Hinsicht störend auf die Beobachtungen ein. Sehr spaltbare Substanzen nehmen bekanntlich nach verschiedenen Flächen verschieden leicht Politur an — eine Thatsache, die nach dem Mechanismus des Schleifens und Polirens leicht verständlich ist. Demgemäss ist eine uns schliesslich als blank erscheinende Oberfläche je nach der verschiedenen Orientirung von verschiedener Structur, enthält speciell mehr oder weniger tiefe Poren, die durch herausgerissene winzige Fragmente gebildet sind und sich der Messung natürlich völlig entziehen.

Da nun diese Poren die Dicke der wirklich wirksamen Schicht vermindern, so muss die scheinbare Dicke der Stäbchen je nach der Orientirung der Breitseiten um verschiedene Beträge falsch sein. Ein Fehler von 0,001 mm macht aber die elastischen Coëfficienten je nach Umständen bereits um den zwei bis dreihundertsten Theil fehlerhaft; demgemäss tritt nicht nur eine Unsicherheit der absoluten Werthe um einen solchen Betrag leicht ein, sondern es kann auch in scheinbarem Widerspruch mit der Theorie geschehen, dass Stäbchen mit gleicher Orientirung der Längs-, aber verschiedener der Querrichtung verschiedene Biegungsconstanten ergeben. Auch hier ist im allgemeinen der grössere Werth der wahrscheinlichere.

Freilich gibt es auch eine Fehlerquelle, die entgegengesetzt wirkt, als die erwähnten, nämlich der Einfluss der bei der Drillung aufgelegten Stanniolbeläge. Bei dem sehr kleinen Torsionswiderstand einiger Gattungen von Stäbchen gewann dieselbe einen ganz ausserordentlichen Einfluss; sie ist wie oben beim Topas in den Tafeln mit δT bezeichnet. Wie beim Topas, sind auch hier Controlbeobachtungen zur Bestimmung desselben angestellt worden, indem absichtlich grosse Stücke der Beläge zwischen die Schneiden eingeschaltet wurden; aber die Resultate waren wenig übereinstimmend, offen-

bar, weil die angewandte Kittmenge nicht immer die gleiche sein konnte. Das beste Verfahren ist, die Stanniolbeläge nur am äusseren Ende aufzukitten, sodass sie im übrigen lose am Stäbchen anliegen, aber dies bietet bei einem so äusserst zerbrechlichen Material wie Baryt technische Schwierigkeiten; da man nicht eine einzelne Stelle für sich erwärmen kann, so verfliesst der Kitt leicht in den ganzen Zwischenraum zwischen Stanniol und Krystall, und auch die nahe liegenden Auswege, wie z. B. das Emporbiegen eines Theiles des Belages beim Aufkitten u. a., haben sich nicht bewährt.

Alles in allem hat sich die Bestimmung zuverlässiger Werthe trotz der langjährigen Erfahrungen wiederum als eine recht schwierige Aufgabe erwiesen, die eine ausserordentlich grosse Zahl von Messungen erfordert. Beispielsweise erfordert jede einzelne Reihe von Drillungsbeobachtungen über 200 Ablesungen, und die Gesammtzahl der am Baryt nur zur Bestimmung der drei Drillungscoëfficienten T angestellten Ablesungen am Torsionsapparat beträgt über 6000, die ich ihrer grossen Subtilität wegen niemandem anvertrauen mochte, während ich bei den Messungen der Dimensionen und der Biegungen die zuverlässige und dankenswerthe Hülfe des Hrn. Dr. Drude gern wieder in Anspruch nahm.

Um die der Beobachtung unterworfenen Stäbchen zu charakterisiren, denke ich mir den Barytkrystall so aufgestellt, dass die Brachydiagonale des Spaltungsprismas die a-Axe, die Makrodiagonale die b-Axe, also die Normale zur Basis die c-Axe ist.

Dann stellen sich die neun Gattungen beobachteter Stäbchen, falls man die Längsrichtung mit L, Breite mit B, Dicke mit D bezeichnet, folgendermassen dar:

(Ib) : $L \parallel a,\ B \parallel b$; (I$c$) : $L \parallel a,\ B \parallel c$;
(IIc) : $L \parallel b,\ B \parallel c$; (II$a$) : $L \parallel b,\ B \parallel a$;
(IIIa) : $L \parallel c,\ B \parallel a$; (III$b'$) : $L \parallel c,\ \sphericalangle (B, b) = 50^0 50'$.
(IV) : $\sphericalangle (L, b) = \sphericalangle (L, c) = 45^0,\ B \parallel a$;
(V) : $\sphericalangle (L, c) = \sphericalangle (L, a) = 45^0,\ B \parallel b$;
(VI$'$) : $\sphericalangle (L, a) = 50^0 50',\ \sphericalangle (L, b) = 39^0 10',\ D \parallel c$.

Die beiden Gattungen (IIIb') und (VI$'$) sind von den übrigen abweichend orientirt, weil die Form des benutzten

Krystalls nahe legte, eine Platte parallel der vorhandenen Spaltungsfläche abzutrennen und zu verarbeiten.

Biegungen.

Ib	Nr. 1.	$B = 5596$,	$D = 874{,}0$,	$P = 110$,	
		$L = 16{,}3$,	$\eta = 18{,}2$,	$\eta' = 2{,}3$,	
		$L = 46{,}2$,	$\eta = 386{,}6$,	$(\eta') = 2{,}3$,	**$E = 6\,208\,000$.**
Ib	Nr. 2.	$B = 5418$,	$D = 874{,}1$,	$P = 110$,	
		$L = 56{,}15$,	$\eta = 714{,}2$,	$(\eta') = 2{,}3$,	**$E = 6\,213\,000$.**
Ib	Nr. 3.	$B = 5441$,	$D = 870{,}0$,	$P = 110$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 14{,}1$,	$\eta' = 2{,}2$,	
		$L = 50{,}2$,	$\eta = 516{,}5$,	$(\eta') = 2{,}3$,	**$E = 6\,206\,000$.**
Ib	Nr. 4.	$B = 5612$,	$D = 873{,}6$,	$P = 110$,	
		$L = 58{,}2$,	$\eta = 768{,}4$,	$(\eta') = 2{,}3$,	**$E = 6\,215\,000$.**
Ib	Nr. 5.	$B = 5610$,	$D = 871{,}7$,	$P = 110$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 14{,}0$,	$\eta' = 2{,}5$,	
		$L = 62{,}2$,	$\eta = 942{,}3$,	$(\eta') = 2{,}3$,	**$E = 6\,230\,000$.**
Ic	Nr. 1.	$B = 5102$,	$D = 907$,	$P = 40$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 5{,}3$,	$\eta' = 1{,}1$,	
		$L = 52{,}2$,	$\eta = 201{,}2$,	$(\eta') = 1{,}6$,	**$E = 6\,164\,000$.**
Ic	Nr. 2.	$B = 5540$,	$D = 906{,}0$,	$P = 60$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 8{,}1$,	$\eta' = 2{,}4$,	
		$L = 52{,}2$,	$\eta = 278{,}6$,	$(\eta') = 2{,}3$,	**$E = 6\,164\,000$.**
Ic	Nr. 3.	$L = 50{,}2$,	$B = 5437$,	$D = 903{,}7$,	$P = 60$,
			$\eta = 253{,}1$,	$\eta' = 2{,}3$,	**$E = 6\,193\,000$.**

Hier liegt meines Erachtens der Fall vor, der in der Einleitung erwähnt ist: zwei Gattungen Stäbchen mit derselben Orientirung der Längsaxe und verschiedener der Querdimensionen geben merklich, wenn auch unerheblich verschiedene Resultate. Beachtet man, dass bei der ersteren Gattung die Hauptspaltungsrichtung in die Breitseiten fällt, die beiden anderen normal dazu stehen, so ist es sehr einleuchtend, dass diese leichter und vollkommener Politur annimmt, als die letztere, bei welcher die Hauptspaltungsrichtung normal steht, die anderen die Winkel von $\pm 50^0$ dagegen bilden; denn bei letzteren wird es viel leichter stattfinden, dass das Schleifmittel kleine Fragmente herausreisst. Der grössere Werth *E* ist also der wahrscheinlichere von beiden. Da indess die anderen benutzten Stäbchen meist Orientirungen haben, welche die verschiedenste Einwirkung der

Spaltungsrichtungen auf die Politur ergeben, so schien es mir der gleichen Behandlung aller Richtungen zu entsprechen, wenn zur Berechnung des Gesammtmittels alle Stäbe benutzt würden. Die absoluten Werthe sind, wie oben gesagt, so alle um eine Kleinigkeit zu klein. Wir erhalten:

Gesammtmittel	$E_I = \mathbf{6\,199\,000}$,	$\mathrm{E}_I = \mathbf{16{,}13 \,.\, 10^{-8}}$.
Wahrscheinlicher Fehler	$\pm$ 5700	$\pm$ 0,015.

IIc	Nr. 1.	$B =$ 5627,	$D =$ 743,7,	$P =$ 50,		
		$L =$ 14,3,	$\eta =$ 11,7,	$(\eta') =$ 2,1,		
		$\eta =$ 326,5,	$(\eta') =$ 2,1,	$L =$ 44,2,		$E = \mathbf{5\,395\,000}$.
IIc	Nr. 3.	$L =$ 52,2,	$B =$ 5607,	$D =$ 741,3,	$P =$ 30,	
			$\eta =$ 286,5,	$(\eta') =$ 1,8,		$E = \mathbf{5\,392\,000}$.
IIc	Nr. 4.	$D =$ 5613,	$D =$ 742,6,	$P =$ 30,		
		$L =$ 14,3,	$\eta =$ 7,6,	$\eta' =$ 1,8,		
		$L =$ 52,2,	$\eta =$ 283,4,	$(\eta') =$ 1,8,		$E = \mathbf{5\,414\,000}$.
IIa	Nr. 1.	$B =$ 5536,	$D =$ 520,7,	$P =$ 20,		
		$L =$ 14,3,	$\eta =$ 12,1,	$(\eta') =$ 0,75,		
		$L =$ 40,2,	$\eta =$ 253,1,	$(\eta') =$ 0,8,		$E = \mathbf{5\,413\,000}$.
IIa	Nr. 2.	$B =$ 5546,	$D =$ 517,2,	$P =$ 25,		
		$L =$ 14,3,	$\eta =$ 15,6,	$\eta' =$ 1,1,		
		$L =$ 38,2,	$\eta =$ 277,4,	$(\eta') =$ 1,1,		$E = \mathbf{5\,400\,000}$.
IIa	Nr. 3.	$B =$ 5544,	$D =$ 515,0,	$P =$ 25,		
		$L =$ 14,3,	$\eta =$ 15,5,	$\eta' =$ 0,8,		
		$L =$ 38,2,	$\eta =$ 281,9,	$(\eta') =$ 1,1,		$E = \mathbf{5\,390\,000}$.
IIa	Nr. 4.	$B =$ 5505,	$D =$ 520,0,	$P =$ 25,		
		$L =$ 14,3,	$\eta =$ 15,5,	$\eta' =$ 1,2,		
		$L =$ 32,2,	$\eta =$ 164,3,	$(\eta') =$ 1,1,		$E = \mathbf{5\,426\,000}$.
IIa	Nr. 5.	$B =$ 5518,	$D =$ 520,6,	$P =$ 25,		
		$L =$ 14,3,	$\eta =$ 15,7,	$\eta' =$ 1,4,		
		$L =$ 30,2,	$\eta =$ 135,7,	$(\eta') =$ 1,1,		$E = \mathbf{5\,400\,000}$.
IIa	Nr. 6.	$B =$ 5546,	$D =$ 522,0,	$P =$ 25,		
		$L =$ 14,3,	$\eta =$ 15,0,	$\eta' =$ 0,9,		
		$L =$ 32,2,	$\eta =$ 162,3,	$(\eta') =$ 1,1,		$E = \mathbf{5\,395\,000}$.

Gesammtmittel	$E_{II} = \mathbf{5\,403\,000}$,	$\mathrm{E}_{II} = \mathbf{18{,}51 \,.\, 10^{-8}}$.
Wahrscheinlicher Fehler	$\pm$ 2300	$\pm$ 0,008.

Bei dieser Gattung stimmen die Resultate merklich überein, obgleich die Breitseiten von IIc anders orientirt sind, als von IIa; die Politur von beiden mag sonach gleich sein, oder wenigstens das Verhältniss der oberflächlichen Unebenheiten zu der ganzen Dicke übereinstimmen. Im letzteren

Falle würde wieder, wie bei den Gattungen I, die Politur der Sorten IIc, welche die Breitseiten normal zur Hauptspaltungsrichtung besitzt, weniger vollkommen sein, als die der Sorte IIa, bei denen sie parallel sind.

IIIa	Nr. 1.	$B = 5490$,	$D = 532{,}9$,	$P = 80$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 26{,}9$,	$\eta' = 3{,}5$,	
		$L = 22{,}3$,	$\eta = 94{,}5$,	$(\eta') = 2{,}9$,	$E = \mathbf{9\,580\,000}$.
IIIa	Nr. 2.	$B = 5487$,	$D = 533{,}5$,	$P = 80$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 26{,}7$,	$\eta' = 2{,}3$,	
		$L = 20{,}3$,	$\eta = 72{,}2$,	$(\eta') = 2{,}9$,	$E = \mathbf{9\,530\,000}$.
IIIa	Nr. 3.	$B = 5483$,	$D = 529{,}5$,	$P = 90$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 30{,}6$,	$\eta' = 2{,}7$,	
		$L = 22{,}3$,	$\eta = 108{,}6$,	$(\eta') = 3{,}5$,	$E = \mathbf{9\,590\,000}$.
		$L = 20{,}3$,	$\eta = 82{,}6$,	$(\eta') = 3{,}5$,	$E = \mathbf{9\,620\,000}$.
IIIa	Nr. 4.	$B = 5488$,	$D = 530{,}6$,	$P = 90$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 31{,}3$,	$(\eta') = 3{,}9$,	
		$L = 22{,}3$,	$\eta = 107{,}9$,	$(\eta') = 3{,}5$,	$E = \mathbf{9\,580\,000}$.
IIIa	Nr. 5.	$B = 5487$,	$D = 530{,}0$,	$P = 90$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 31{,}6$,	$\eta' = 4{,}3$,	
		$L = 22{,}3$,	$\eta = 107{,}9$,	$(\eta') = 3{,}5$,	$E = \mathbf{9\,610\,000}$.
IIIa	Nr. 6.	$B = 5504$,	$D = 531{,}0$,	$P = 90$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 31{,}2$,	$\eta' = 3{,}7$,	
		$L = 22{,}3$,	$\eta = 107{,}9$,	$(\eta') = 3{,}5$,	$E = \mathbf{9\,530\,000}$.
IIIb	Nr. 1.	$L = 22{,}3$,	$B = 5375$,	$D = 524{,}6$,	$P = 90$,
			$\eta = 113{,}4$,	$(\eta') = 3{,}6$,	$E = \mathbf{9\,610\,000}$.
IIIb	Nr. 2.	$B = 5394$,	$D = 519{,}8$,	$P = 70$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 26{,}3$,	$(\eta') = 3{,}4$,	
		$L = 22{,}3$,	$\eta = 90{,}3$,	$(\eta') = 3{,}1$,	$E = \mathbf{9\,620\,000}$.
IIIb	Nr. 3.	$B = 5385$,	$D = 529{,}1$,	$P = 70$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 24{,}6$,	$(\eta') = 2{,}7$,	
		$L = 22{,}3$,	$\eta = 85{,}8$,	$(\eta') = 3{,}1$,	$E = \mathbf{9\,650\,000}$.

Gesammtmittel $E_{III} = \mathbf{9\,594\,000}$, $E_{III} = \mathbf{10{,}42 \,.\, 10^{-8}}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 9000 $\pm 0{,}0097$.

Beide Gattungen III geben merklich übereinstimmende Resultate; in der That liegt hier die Hauptspaltungsebene normal zu den Breitseiten beider.

IV	Nr. 1.	$B = 5492$,	$D = 529{,}8$,	$P = 30$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 25{,}9$,	$\eta' = 2{,}4$,	
		$L = 32{,}2$,	$\eta = 270{,}9$,	$(\eta) = 2{,}0$,	$E = \mathbf{3\,768\,000}$.
IV	Nr. 2.	$B = 5491$,	$D = 534{,}7$,	$P = 30$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 24{,}8$,	$\eta' = 2{,}1$,	
		$L = 32{,}2$,	$\eta = 261{,}3$,	$(\eta') = 2{,}0$,	$E = \mathbf{3\,779\,000}$.

IV	Nr. 3.	$B = 5494$,	$D = 518,5$,	$P = 30$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 26,8$,	$\eta' = 1,8$,	
		$L = 32,2$,	$\eta = 285,6$,	$(\eta') = 2,0$,	**$E = 3\,788\,000$.**
IV	Nr. 4.	$B = 5495$,	$D = 538,0$,	$P = 30$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 23,9$,	$\eta' = 1,5$,	
		$L = 32,2$,	$\eta = 257,3$,	$(\eta') = 2,0$,	**$E = 3\,768\,000$.**
IV	Nr. 5.	$B = 5499$,	$D = 528,6$,	$P = 30$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 25,4$,	$\eta' = 2,0$	
		$L = 32,2$,	$\eta = 270,3$,	$(\eta') = 2,0$,	**$E = 3\,781\,000$.**
IV	Nr. 6.	$B = 5493$,	$D = 529,8$,	$P = 40$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 33,3$,	$\eta' = 2,0$,	
		$L = 26,2$,	$\eta = 194,6$,	$(\eta') = 1,9$,	**$E = 3\,755\,000$.**
IV	Nr. 7.	$B = 5496$,	$D = 511,4$,	$P = 40$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 36,4$,	$\eta' = 1,7$,	
		$L = 26,2$,	$\eta = 215,1$,	$(\eta') = 1,9$,	**$E = 3\,776\,000$.**

Gesammtmittel **$E_{IV} = 3\,775\,000$,** **$E_{IV} = 26,50 \,.\, 10^{-8}$.**
Wahrscheinlicher Fehler ± 2800 $\pm 0,020$.

V	Nr. 1.	$B = 5543$,	$D = 597,7$,	$P = 50$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 16,5$,	$\eta' = 6,1$,	
		$L = 32,2$,	$\eta = 165,7$,	$(\eta') = 2,1$,	**$E = 7\,085\,000$.**
V	Nr. 2.	$B = 5565$,	$D = 598,4$,	$P = 50$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 16,5$,	$\eta' = 2,3$,	
		$L = 32,2$,	$\eta = 164,9$,	$(\eta') = 2,1$,	**$E = 7\,066\,000$.**
V	Nr. 3.	$B = 5567$,	$D = 598,4$,	$P = 50$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 16,5$,	$\eta' = 2,3$,	
		$L = 32,2$,	$\eta = 164,2$,	$(\eta') = 2,1$,	**$E = 7\,095\,000$.**
V	Nr. 4.	$B = 5535$,	$D = 584,0$,	$P = 50$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 17,1$,	$\eta' = 1,6$,	
		$L = 30,2$,	$\eta = 147,9$,	$(\eta') = 2,1$,	**$E = 7\,040\,000$.**
V	Nr. 5.	$B = 5359$,	$D = 592,3$,	$P = 50$,	
		$L = 28,2$,	$\eta = 119,6$,	$(\eta') = 2,1$,	**$E = 7\,058\,000$.**
V	Nr. 6.	$B = 3530$,	$D = 596,9$,	$P = 30$,	
		$L = 14,3$,	$\eta = 15,4$,	$\eta' = 2,3$,	
		$L = 28,2$,	$\eta = 106,8$,	$(\eta') = 2,3$,	**$E = 7\,044\,000$.**

Gesammtmittel **$E_{V} = 7\,063\,000$,** **$E_{V} = 14,16 \,.\, 10^{-8}$.**
Wahrscheinlicher Fehler ± 6000 $\pm 0,005$.

Die folgende Gattung VI′ war von allen die ungünstigste, da die Stäbchen infolge eines Unglücksfalles auf den Wege von Homburg hierher zerbrochen in meine Hände kamen, sodass nur wenige Stücke die Beobachtung überhaupt zuliessen. Die Nummern (1) – (3) waren darunter am besten

zu verwerthen; um sie möglichst vollständig auszunutzen und ihnen einen entsprechenden Einfluss zu gewähren, sind sie nicht nur in verschiedenen Längen, sondern auch bei verschiedenen Belastungen (60 und 110 g) beobachtet.

Indessen habe ich nur die Beobachtungen mit 60 g Belastung mitgetheilt, da es sich zeigte, dass bei 110 g die dünneren Stäbchen nahe an der Grenze ihrer Tragfähigkeit waren und sich deshalb wohl unregelmässig verhielten[1]); sie gaben nämlich übereinstimmend merklich grössere Werthe von E als bei geringerer Inanspruchnahme. Durch besondere Beobachtungen überzeugte ich mich, dass bei 90 g Belastung die Proportionalität zwischen Gewicht und Biegung noch vollständig war. Für die Berechnung habe ich nur die eine Belastung, aber verschiedene Längen angewandt, weil dabei nur ein Werth von η' in Betracht kam, der durch das Mittel der an allen Stäbchen erhaltenen recht genau bestimmt werden konnte.

Die Nummern (4) und (5) waren nicht ganz tadellos, sondern an den Enden mit kleinen Sprüngen oder Fortwachsungserscheinungen behaftet; da dieselben aber an den Enden geringen Einfluss haben, so glaubte ich die bezüglichen Beobachtungen nicht unterdrücken zu sollen.

Das Stäbchen (6) war das einzige Fragment einer ganzen Reihe dickerer Stäbchen, das noch eine Beobachtung zuliess; um eine messbare Biegung zu erhalten, war hier die grössere Belastung von 110 g erforderlich; die vereinzelte Messung von η' hat wenig Zuverlässigkeit, — ein etwas kleinerer Werth als 3,0, vielleicht 2,8 ist nach anderen Beobachtungen wahrscheinlicher.

VI Nr. 1.	$B = 5143$,	$D = 523,6$,	$P = 60$,		
	$L = 14,3$,	$\eta = 26,2$,	$\eta' = 1,4$,		
	$L = 22,3$,	$\eta = 101,5$,	$(\eta') = 1,5$,		$E = \mathbf{7\,400\,000}$.
	$L = 20,25$,	$\eta = 77,2$,	$(\eta') = 1,5$,		$E = \mathbf{7\,380\,000}$.

1) In der That sprangen zwei in ganz unerklärlicher Weise, als ihnen die Belastung von 110 g nochmals für eine Wiederholung der Beobachtungsreihe zugemuthet wurde. Es scheint hiernach fast, dass ähnlich wie Metallstäbe durch fortgesetztes Hin- und Herbiegen spröder werden, auch die Krystallstäbchen an Zerbrechlichkeit zunehmen.

VI	Nr. 2.	$B = 5347$,	$D = 528{,}3$,	$P = 60$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 26{,}4$,	$\eta' = 1{,}6$,	
		$L = 22{,}3$,	$\eta = 95{,}5$,	$(\eta') = 1{,}5$,	$E = 7\,370\,000$.
		$L = 20{,}15$,	$\eta = 72{,}4$,	$(\eta') = 1{,}5$,	$E = 7\,380\,000$.
VI	Nr. 3.	$B = 5355$,	$D = 527{,}1$,	$P = 60$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 26{,}2$,	$\eta' = 1{,}7$,	
		$L = 24{,}3$,	$\eta = 121{,}9$,	$(\eta') = 1{,}5$,	$E = 7\,490\,000$.
		$L = 20{,}25$,	$\eta = 72{,}1$,	$(\eta') = 1{,}5$,	$E = 7\,440\,000$.
VI	Nr. 4.	$B = 5164$,	$D = 523{,}9$,	$P = 60$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 27{,}8$,	$(\eta') = 1{,}3$,	
		$L = 18{,}3$,	$\eta = 56{,}9$,	$(\eta') = 1{,}5$,	$E = 7\,360\,000$.
VI	Nr. 5.	$B = 5254$,	$D = 523{,}2$,	$P = 60$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 27{,}5$,	$\eta' = 1{,}7$,	
		$L = 18{,}3$,	$\eta = 55{,}8$,	$(\eta') = 1{,}5$,	$E = 7\,370\,000$.
VI	Nr. 6.	$B = 5361$,	$D = 794{,}5$,	$P = 110$,	
		$L = 14{,}3$,	$\eta = 16{,}4$,	$\eta' = 3{,}3$,	
		$L = 20{,}3$,	$\eta = 40{,}8$,	$(\eta') = 2{,}8$,	$E = 7\,400\,000$.

Gesammtmittel $E_{VI} = 7\,400\,000$, $\mathrm{E}_{VI} = 13{,}51 \,.\, 10^{-8}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 9300 $\pm 0{,}017$.

Die im Vorstehenden erhaltenen Werthe sind nun noch wegen der Abweichung der Orientirung der Stäbchen von der vorgeschriebenen zu corrigiren. Auf die Gattungen I, II und III haben allerdings kleine Orientirungsfehler keinen merklichen Einfluss, wohl aber auf IV, V und VI.

Bezeichnet man resp. mit $45^0 + \delta_2$ und $45^0 + \delta_3$ den Winkel, den die Stäbchen der Gattung IV und V resp. mit der *b*- und *c*-Axe einschliessen, so gelten die früheren Formeln (s. p. 999)

$$\mathrm{E}_{IV} = (\mathrm{E}_{IV}) - (\mathrm{E}_{II} - \mathrm{E}_{III})\,\delta_2, \quad \mathrm{E}_V = (\mathrm{E}_V) - (\mathrm{E}_{III} - \mathrm{E}_I)\,\delta_3;$$

hierin bezeichnen die in Klammern gestellten E die direct beobachteten Werthe.

Bei der Gattung IV gab die Messung, die an den Resten der Platten angestellt wurde, aus welchen die Stäbchen gesägt waren, $\delta_2 = -0{,}6^0$, bei der Gattung V $\delta_3 = +0{,}8^0$; die erlangte Genauigkeit von $0{,}1^0$ genügt für unseren Zweck. Berechnet man die dadurch bedingte Correction, so ergiebt sich, dass zu den beiden beobachteten Werthen von E 0,08 additiv hinzuzufügen ist.

Die Orientirung der Stäbchen VI′ fand sich merklich

richtig, wie zu begreifen ist, da bei der Orientirung eine Spaltungsrichtung massgebend war.

Die corrigirten Werthe der E sind hiernach:

$$E_{I} = (16{,}13 \pm 0{,}015)\,10^{-8}, \quad E_{IV} = (26.58 \pm 0{,}020)\,10^{-8},$$
$$E_{II} = (18.51 \pm 0.008)\,10^{-8}, \quad E_{V} = (14{,}24 \pm 0{,}005)\,10^{-8},$$
$$E_{III} = (10{,}42 \pm 0{,}010)\,10^{-8}, \quad E_{VI} = (13{,}51 \pm 0{,}017)\,10^{-8}.$$

Drillungen.

Ib Nr. 1. $B = 5596$, $D = 873{,}6$,

$L = 29{,}63$, $\sigma_{30} = 98{,}3$, $\delta T = -9000$ **$T = 2\,825\,000$.**

$L = 22{,}26$, $\sigma_{40} = 102{,}8$, $\delta T = -9000$ **$T = 2\,829\,000$.**

Ib Nr. 2. $B = 5424$, $D = 873{,}5$,

$L = 42{,}81$, $\sigma_{30} = 154{,}3$, $\delta T = -5000$ **$T = 2\,823\,000$.**

Ib Nr. 3. $B = 5437$, $D = 870{,}0$,

$L = 38{,}47$, $\sigma_{30} = 139{,}1$, $\delta T = -6000$, **$T = 2\,837\,000$.**

$L = 30{,}91$ $\sigma_{30} = 112{,}1$, $\delta T = -6000$, **$T = 2\,828\,000$.**

Ib Nr. 4. $B = 5612$, $D = 873{,}0$,

$L = 46{,}50$, $\sigma_{20} = 187{,}6$, $\delta T = -5000$, **$T = 2\,826\,000$.**

Ib Nr. 5. $B = 5611$, $D = 871{,}0$,

$L = 46{,}94$, $\sigma_{30} = 164{,}2$, $\delta T = -5000$, **$T = 2\,824\,000$.**

Gesammtmittel **$T_{I_b} = 2\,828\,000$, $\mathrm{T}_{I_b} = 35{,}36\,.\,10^{-8}$.**

Wahrscheinlicher Fehler ± 1200 $\pm 0{,}015$.

Ic Nr. 1. $B = 5705$, $D = 906{,}2$,

$L = 38{,}12$, $\sigma_{30} = 127{,}5$, $\delta T = -8000$ **$T = 2\,934\,000$.**

Ic Nr. 2. $B = 5441$, $D = 905{,}8$,

$L = 35{,}43$, $\sigma_{30} = 111{,}05$, $\delta T = -8000$ **$T = 2\,919\,000$.**

$L = 30{,}00$, $\sigma_{40} = 125{,}45$, $\delta T = -0$ **$T = 2\,925\,000$.**

Ic Nr. 4. $B = 3876$, $D = 908{,}6$,

$L = 31{,}89$, $\sigma_{20} = 97{,}1$, $\delta T = -5000$ **$T = 2\,936\,000$.**

$L = 28{,}51$, $\sigma_{20} = 87{,}05$, $\delta T = -0$, **$T = 2\,932\,000$.**

Ic Nr. 5. $B = 3925$, $D = 904{,}4$,

$L = 26{,}44$, $\sigma_{40} = 80{,}75$, $\delta T = -6000$ **$T = 2\,917\,000$.**

$L = 19{,}42$, $\sigma_{20} = 59{,}10$, $\delta T = -6000$, **$T = 2\,927\,000$.**

Gesammtmittel **$T_{I_c} = 2\,927\,000$, $\mathrm{T}_{I_c} = 34{,}16\,.\,10^{-8}$.**

Wahrscheinlicher Fehler ± 1900 $\pm 0{,}022$.

Die folgende Gattung (IIc) bot bei der Beobachtung grosse Schwierigkeiten. Einerseits erwies sie sich zerbrechlicher als irgend eine frühere, was damit zusammenhängen mag, dass die Hauptspaltungsrichtung normal zu den Breit-

seiten steht, die beiden anderen mit ihnen Winkel von nahe 40° bilden, aber keine von ihnen den Breitseiten parallel liegt. Ferner zeigte sie einen äusserst geringen Drillungswiderstand — nur etwa 0,4 der beiden vorhergehenden Gattungen —, sodass die Fehler, welche durch die aufgelegten Stanniolstreifen entstanden, sehr bedeutend wurden; trotzdem liess die grosse Zerbrechlichkeit nicht zu, die Belege dünner zu wählen, weil dann die Stäbchen durch den Druck der Spiegelklemmen noch mehr gefährdet gewesen wären. Endlich aber zeigten die verschiedenen Stäbe untereinander fast ganz constante Abweichungen in den Resultaten, die sich weder aus Verschiedenheiten in der Politur erklären lassen — denn die Biegungsbeobachtungen zeigen sie nicht —, noch aus Inhomogenitäten der Substanz —, denn das optische Verhalten war tadellos; überdies führte die Benutzung derselben Stäbchen in verschiedenen Längen auf merklich dieselben Resultate. Ein Grund für die Abweichungen war also nicht nachweisbar, und es blieb nichts anderes übrig, als von den weit über 2000 Ablesungen, die ich zur Bestimmung des einen Coëfficienten T_{II_c} angestellt habe, diejenigen Reihen zusammenzustellen, welche an den vier längsten Stäbchen gemacht waren, und die mit den kurzen Fragmenten erhaltenen zu unterdrücken, weil bei diesen, welche in Fassungen eingekittet beobachtet wurden, sich stets Kitt aus den Fassungen an den Stanniolbelegungen hinzog und den Drillungswiderstand vermehrte, wie dies durch die Beobachtung auch bestätigt wurde. Die Genauigkeit, welche die mitgetheilten Reihen geben, reicht nicht ganz an diejenige der früheren heran, doch würde eine weitere Wiederholung der Beobachtungen nur eine trügerische Verbesserung gegeben haben, da die constanten Differenzen zwischen den Resultaten der verschiedenen Stäbchen unerklärt bleiben.

II c Nr. 1. B = 5630, $D = 743{,}5$,
$L = 29{,}90$, $\sigma_{10} = 123{,}25$, $\delta T = -9000$, $\boldsymbol{T = 1\,216\,000}$.
$L = 24{,}56$, $\sigma_{10} = 101{,}40$, $\sigma T = -9000$, $\boldsymbol{T = 1\,214\,000}$.

II c Nr. 2'. $B = 5641$, $D = 734{,}6$,
$L = 25{,}85$, $\sigma_{10} = 107{,}6$, $\delta T = -24000$, $\boldsymbol{T = 1\,229\,000}$.
$L = 23{,}95$, $\sigma_{10} = 101{,}9$, $\delta T = 0$, $\boldsymbol{T = 1\,227\,000}$.

IIc Nr. 3'. $B = 3863$, $D = 741{,}5$,
$L = 23{,}92$, $\sigma_{10} = 149{,}1$, $\delta T = -9000$, $T = \mathbf{1\,213\,000}$.

IIIc Nr. 4. $B = 5618$, $D = 744{,}5$,
$L = 37{,}75$, $\sigma_{10} = 157{,}9$, $\delta T = -4000$, $T = \mathbf{1\,210\,000}$.
$L = 36{,}40$, $\sigma_{10} = 153{,}0$, $\delta T = -3000$, $T = \mathbf{1\,206\,000}$.
$L = 17{,}70$, $\sigma_{10} = 74{,}25$, $\delta T = -5000$, $T = \mathbf{1\,206\,000}$.

Gesammtmittel $T_{II_c} = \mathbf{1\,215\,000}$, $\mathrm{T}_{II_c} = \mathbf{82{,}30 \,.\, 10^{-8}}$.
Wahrscheinlicher Fehler ± 2000 $\pm 0{,}14$.

Die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen benutzen die besten vorhandenen Gattungen Stäbchen; an sich wären auch die Gattungen IIa und IIIa zur Bestimmung der Constanten T zu benutzen gewesen, aber wegen ihrer geringeren Länge war auch für die Beobachtungen der Biegungen die Dicke kleiner gewählt, und hierdurch wurden die Drillungsbeobachtungen gefährlicher und ungenauer. Da übrigens die Constanten T_{I_b} und T_{I_c} sich oben bereits mit ausreichender Genauigkeit ergeben haben, T_{II_c} aber durch die noch vorhandenen übrigen Stäbchen sich nicht bestimmt, so theile ich auch die angestellten Beobachtungsreihen, welche nur zur Bestätigung des Gesetzes $T_{I_b} = T_{II_a}$ und $T_{I_c} = T_{III_a}$ dienen könnten, nicht mit.

Resultate.

Für die Anwendung stellen wir das gefundene System Werthe noch einmal zusammen. Es war:

$$(32) \left\{ \begin{array}{ll} \mathrm{E}_I = (16{,}13 \pm 0{,}015) \,.\, 10^{-8}, & \mathrm{E}_{IV} = (26{,}58 \pm 0{,}020) \,.\, 10^{-8}, \\ \mathrm{E}_{II} = (18{,}51 \pm 0{,}008) \,.\, 10^{-8}, & \mathrm{E}_V = (14{,}24 \pm 0{,}005) \,.\, 10^{-8}, \\ \mathrm{E}_{III} = (10{,}42 \pm 0{,}010) \,.\, 10^{-8}, & \mathrm{E}_{VI} = (13{.}51 \pm 0{,}017) \,.\, 10^{-8}, \\ \multicolumn{2}{c}{\mathrm{T}_{II_c} = \mathrm{T}_{III_b} = (82{,}30 \pm 0{,}140) \,.\, 10^{-8},} \\ \multicolumn{2}{c}{\mathrm{T}_{III_a} = \mathrm{T}_{I_c} = (34{.}16 \pm 0{,}022) \,.\, 10^{-8},} \\ \multicolumn{2}{c}{\mathrm{T}_{I_b} = \mathrm{T}_{II_a} = (35{,}36 \pm 0{,}015) \,.\, 10^{-8}.} \end{array} \right.$$

Es ist für die Folgerungen unangenehm, dass die grösste von diesen Zahlen auch den relativ grössten wahrscheinlichen Fehler hat, indess liess sich dies, wie oben erörtert, nicht ändern.

Aus diesem System folgt die Reihe der s_{hk} folgendermassen:

$$(33) \begin{cases} s_{11} = (16{,}13 \pm 0{,}015) \,.\, 10^{-8}, & s_{23} = -(2{,}46 \pm 0{,}075) \,.\, 10^{-8}, \\ s_{22} = (18{,}57 \pm 0{,}008) \,.\, 10^{-8}, & s_{31} = -(1{,}88 \pm 0{,}015) \,.\, 10^{-8}, \\ s_{33} = (10{,}42 \pm 0{,}010) \,.\, 10^{-8}, & s_{12} = -(8{,}80 \pm 0{,}021) \,.\, 10^{-8}, \\ s_{44} = (82{,}30 \pm 0{,}140) \,.\, 10^{-8}, & \\ s_{55} = (34{,}16 \pm 0{,}022) \,.\, 10^{-8}, & \\ s_{66} = (35{,}36 \pm 0{,}015) \,.\, 10^{-8}. & \end{cases}$$

Die wahrscheinlichen Fehler sind wie auf p. 1002 berechnet.

Die erhaltenen Zahlen bestimmen nach Formel (5) den allgemeinen Werth des Dehnungscoëfficienten; wir erhalten:

$$(34) \quad \mathrm{E} = 1/E = [16{,}13 \,.\, \alpha^4 + 18{,}51 \,.\, \beta^4 + 10{,}42 \,.\, \gamma^4 + 2(38{,}79 \,.\, \beta^2\gamma^2 + 15{,}21 \,.\, \gamma^2\alpha^2 + 8{,}88 \,.\, \alpha^2\beta^2)]\, 10^{-8}.$$

Maxima und Minima liegen in den Hauptebenen an folgenden Stellen und haben folgende Werthe:

I. *bc*-Ebene, $\sphericalangle L, a = \frac{\pi}{2}$

$$\sphericalangle L, b = 0, \qquad \mathrm{E}_{II} = 18{,}51 \,.\, 10^{-8},$$
$$\sphericalangle L, b = 40^0 12', \qquad (\mathrm{E}_{IV}) = 26{,}93 \,.\, 10^{-8},$$
$$\sphericalangle L, b = 90^0, \qquad \mathrm{E}_{III} = 10{,}42 \,.\, 10^{-8}.$$

II. *ca*-Ebene, $\sphericalangle L, b = \frac{\pi}{2}$

$$\sphericalangle L, c = 0, \qquad \mathrm{E}_{III} = 10{,}42 \,.\, 10^{-8},$$
$$\sphericalangle L, c = 90^0, \qquad \mathrm{E}_{I} = 16{,}13 \,.\, 10^{-8}.$$

III. *ab*-Ebene, $\sphericalangle L, c = \frac{\pi}{2}$

$$\sphericalangle L, a = 0, \qquad \mathrm{E}_{I} = 16{,}13 \,.\, 10^{-8},$$
$$\sphericalangle L, a = 40^0 57', \qquad (\mathrm{E}_{VI}) = 10{,}84 \,.\, 10^{-8},$$
$$\sphericalangle L, a = 90^0, \qquad \mathrm{E}_{II} = 18{,}51 \,.\, 10^{-8}.$$

Es bietet hiernach der Baryt ein interessantes Beispiel, insofern E in jeder Hauptebene sich anders verhält; in der *bc*-Ebene erreicht es zwischen den Hauptaxen ein Maximum, in der *ab*-Ebene ein Minimum, in der *ca*-Ebene keines von beiden.

Ausser diesen nimmt E noch ein relatives Maximum ausser den Hauptebenen an für:

$$\sphericalangle L, a = 30^0 44', \quad \sphericalangle L, b = 76^0 21', \quad \sphericalangle L, c = 63^0{,}3'$$

sein Werth beträgt:

$$(\mathrm{E}) = 15{,}54 \,.\, 10^{-8}.$$

Absolute Maxima und Minima stellen die Werthe:

$$E_{III} = 10{,}42 \,.\, 10^{-8} \text{ und } (E_{IV}) = 26{,}93 \,.\, 10^{-8}$$

dar; die Differenz zwischen ihnen ist ganz ausserordentlich und ähnlich noch bei keiner krystallinischen Substanz, ausser etwa bei Kalkspath, erhalten.

Die Aenderung von E mit der Richtung im Baryt wird durch die Fig. 6 (Taf. VIII) anschaulich gemacht, welche die drei Hauptschnitte der Oberfläche (34) darstellt. Die Grösse der Längsdehnung oder Biegung eines Cylinders von constanten Dimensionen ist bei wechselnder Orientirung seiner Axe mit E proportional.

Das allgemeine Gesetz des Drillungscoëfficienten T lautet nach dem System (33) und der Formel (9):

$$(35)\quad \begin{aligned} T = 1/T = [&4(16{,}13 \,.\, \alpha^2\alpha_1^2 + 18{,}51 \,.\, \beta^2\beta_1^2 + 10{,}42 \,.\, \gamma^2\gamma_1^2) \\ &+ 2(72{,}46 \,.\, \beta\beta_1\gamma\gamma_1 + 26{,}64 \,.\, \gamma\gamma_1\alpha\alpha_1 + 0{,}16 \,.\, \alpha\alpha_1\beta\beta_1) \\ &+ 82{,}30(\beta^2\gamma_1^2 + \gamma^2\beta_1^2) + 34{,}16(\gamma^2\alpha_1^2 + \alpha^2\gamma_1^2) \\ &+ 35{,}36(\alpha^2\beta_1^2 + \beta^2\alpha_1^2)] \,.\, 10^{-8}. \end{aligned}$$

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Verschiedenheit der drei Coëfficienten der zweiten Reihe.

Einfacher ist der Werth des Drillungscoëfficienten eines Kreiscylinders, welcher lautet:

$$(36)\quad \begin{aligned} T' = [&69{,}52 \,.\, \alpha^2 + 117{,}66 \,.\, \beta^2 + 116{,}46 \,.\, \gamma^2 \\ &+ 4(-48{,}45 \,.\, \beta^2\gamma^2 - 3{,}85 \,.\, \gamma^2\alpha^2 + 11{,}17 \,.\, \alpha^2\beta^2)] \,.\, 10^{-8}, \end{aligned}$$

oder auch:

$$\begin{aligned} = (&69{,}52 \,.\, \alpha^4 + 117{,}66 \,.\, \beta^4 + 116{,}46\gamma^4 \\ &+ 2(20{,}16 \,.\, \beta^2\gamma^2 + 85{,}29 \,.\, \gamma^2\alpha^2 + 127{,}35 \,.\, \alpha^2\beta^2)] \,.\, 10^{-8}. \end{aligned}$$

Maxima und Minima liegen in den Hauptschnitten und haben folgende Lagen und Werthe:

I. bc-Ebene, $\sphericalangle L, a = \frac{\pi}{2}$,

$\sphericalangle L, b = 0,\qquad T'_{II} = 117{,}7 \,.\, 10^{-8},$

$\sphericalangle L, b = 45^0\, 1',\qquad (T'_{IV}) = 68{,}61 \,.\, 10^{-8},$

$\sphericalangle L, b = 90^0,\qquad T'_{III} = 116{,}5 \,.\, 10^{-8}.$

II. ca-Ebene, $\sphericalangle L, b = \frac{\pi}{2}$,

$\sphericalangle L, c = 0,\qquad T'_{III} = 116{,}5 \,.\, 10^{-8},$

$\sphericalangle L, c - 90^0\qquad T'_{I} = 69{,}5 \,.\, 10^{-8}.$

III. ab-Ebene, $< L, c = \frac{\pi}{2}$,

$$< L, a = 0, \qquad T'_I = 69{,}5 \,.\, 10^{-8},$$
$$< L, a = 67{,}44', \qquad (T'_{VI}) = 119{,}1 \,.\, 10^{-8},$$
$$< L, a = 90^0, \qquad T'_{II} = 117{,}7 \,.\, 10^{-8}.$$

Ausserdem findet ein relatives Maximum statt in einer Richtung, die gegeben ist durch:

$$< L, a = 47^0 56', \quad < L, b = 65^0 19', \quad < L, c = 52^0 8';$$

seine Grösse beträgt: $T' = 85{,}54 \,.\, 10^{-8}$.

Die Abhängigkeit der Grösse T' von der Richtung der Axe des Kreiscylinders wird durch Fig. 8 verdeutlicht, welche die Hauptschnitte der Oberfläche (36) darstellt. Die Grösse der Drillung eines Kreiscylinders ist bei constanten Dimensionen mit T' proportional.

Die Coëfficienten der linearen Dilatation bei allseitig gleichem Druck ergeben sich aus den Formeln (16) in Rücksicht auf das System (33):

$$(37) \quad A_a = 5{,}45 \,.\, 10^{-8}, \quad A_b = 7.25 \,.\, 10^{-8}, \quad A_c = 6{,}08 \,.\, 10^{-8},$$

ebenso der Coëfficient der cubischen Dilatation:

$$M = 18{,}78 \,.\, 10^{-8},$$

also ausserordentlich viel grösser als bei Topas. Von den Coëfficienten A hängen auch die durch allseitigen Druck auftretenden Winkeländerungen ab.

Es erübrigt noch die Berechnung der Elasticitätsconstanten c_{hk} aus den in (33) angegebenen s_{hk} gemäss den Formeln (4). Man erhält:

$$(31) \quad \begin{cases} c_{11} = 9{,}0_7 \,.\, 10^6, & c_{22} = 8{,}0_0 \,.\, 10^6, & c_{33} = 10{,}7_4 \,.\, 10^6, \\ c_{44} = 1{,}2_2 \,.\, 10^6, & c_{55} = 2{,}9_3 \,.\, 10^6, & c_{66} = 2{;}8_3 \,.\, 10^6, \\ c_{23} = 2{,}7_3 \,.\, 10^6, & c_{31} = 2{,}7_5 \,.\, 10^6, & c_{12} = 4{,}6_8 \,.\, 10^6. \end{cases}$$

Die Poisson'schen Relationen (15):

$$c_{44} = c_{23}, \quad c_{55} = c_{31}, \quad c_{66} = c_{12},$$

finden sich auch bei Baryt sehr wenig bestätigt; man wird also seinen Molecülen eine merkliche Polarität beilegen müssen.

Anhang.

Während die Schwierigkeiten der Drillungsbeobachtungen andere Bearbeiter von dem Problem der Bestimmung aller Elasticitätsconstanten bisher fern gehalten haben, sind Biegungswiderstände in nicht geringer Zahl gemessen worden, und es steht zu erwarten, dass noch weitere Arbeiten der Art folgen werden. In Rücksicht hierauf halte ich mich für verpflichtet, einige Bedenken über die zumeist angewandte Methode hier auszusprechen, auf die mich die Wahrnehmung der theilweise bedeutenden Differenzen, die andere Beobachter derselben Materialien gegenüber meinen Zahlen erhalten haben, geführt hat.

Die Beobachtungen sind fast ausnahmslos mit dem sinnreichen Warburg-Koch'schen Apparat ausgeführt, von dessen Benutzung mich nur der Zustand meiner Augen, die mikroskopische Ablesungen nur kurze Zeit leisten können, abgehalten hat. In Bezug auf seine Anwendung ist mir Folgendes aufgefallen.

Die von Hrn. Warburg aufgestellte Formel für die Biegung ist nur eine angenäherte, nicht so sehr wegen des von Hrn. Koch erwähnten Umstandes, dass sie eine bestimmte Vertheilung der biegenden Kräfte auf die Querschnitte voraussetzt, sondern besonders, weil sie gerade in Bezug auf die am meisten gespannten mittleren Stabelemente Voraussetzungen benutzt, die in Wirklichkeit nicht erfüllt sind.

Hr. Koch bezieht sich bei der Reproduction der Ableitung auf das Lehrbuch der Elasticitätstheorie von Clebsch. Auf p. 105 stehen dort die Werthe der Verschiebungen u, v, w parallel der Dicke, Breite und Länge des Prismas, wenn die Kraft A wirkt, in folgender Form:

$$u = \frac{A}{E q \lambda^2}\left[\mu \frac{x^2 - y^2}{2}(l - z) + \frac{z^2 l}{2} - \frac{z^3}{6} + z\left(\frac{\partial B_1}{\partial x}\right)_0\right],$$

$$v = \frac{A}{E q \lambda^2}\mu x y (l - z),$$

$$w = \frac{A}{E q \lambda^2}\left[-l x z + \frac{z^2}{2} + B_1 - x\left(\frac{\partial B_1}{\partial x}\right)_0\right].$$

Hierin bezeichnet q die Fläche des Querschnitts, λ den Trägheitsradius desselben um die Y-Axe, μ ist das Verhält-

niss von Quercontration und Längsdilatation. B_1 ist eine Function von x und y, welche von der Form des Querschnittes abhängt.

Von diesen Formeln ist die letzte durch ein Versehen unrichtig, welches sich durch mehrere Abschnitte des Buches hinzieht[1]); wie die Formeln (72) auf p. 72 zeigen, fehlt in der

---

1) Ich benutze diese Gelegenheit, um auf einen anderen Fehler aufmerksam zu machen, der in diesem vorzüglichen Buch stehen geblieben ist und sich mehr versteckt, dabei aber grösseren Einfluss besitzt.

In § 24 werden die Functionen untersucht, auf welche das De St. Vénant'sche Problem führt. Die Function Ω, welche durch die Gleichung 66)

$$\Delta \Omega = 0$$

und einen gewissen Werth für $\partial \Omega / \partial n$ in Gleichung (67) definirt ist, wird zerlegt in:

$$\Omega = b B + b_0 B_0 + b_1 B_1 + b_2 B_2,$$

und, indem jedes dieser Glieder für sich behandelt wird, erwiesen, dass die Function B unmöglich, die Constante b also nothwendig gleich Null sein muss.

Indessen ist dabei stillschweigend vorausgesetzt, dass die vier Constanten b voneinander unabhängig sind, also beliebig gleich Null genommen werden können. Und dies ist nicht zulässig.

Wendet man aber das p. 83 auf die B angewandte Verfahren auf das ganze Ω an, so gelangt man zu folgendem Resultat

Aus $\Delta \Omega = 0$ folgt bekanntlich das Randintegral:

$$\int d s \frac{\overline{\partial \Omega}}{\partial n} = \int d s \left(\frac{\overline{\partial \Omega}}{\partial x} \cos (n, x) + \frac{\overline{\partial \Omega}}{\partial y} \cos (n, y) \right) = 0.$$

Nun ist $\overline{\partial \Omega} / \partial n$ gegeben in der Form:

$$\frac{\overline{\partial \Omega}}{\partial n} = X \cos (n, x) + Y \cos (n, y).$$

Setzt man: $$X = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad Y = \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

oder also: $$\Delta \varphi = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y}, \quad \Delta \psi = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x},$$

so berechnet sich: $$\int d s \frac{\overline{\partial \Omega}}{\partial n} = \int d f \Delta \varphi + \int d s \frac{\overline{\partial \psi}}{\partial s}.$$

Dies letztere Glied über die geschlossene Randcurve integrirt verschwindet, und es bleibt sonach:

$$\int d s \frac{\overline{\partial \Omega}}{\partial n} = \int d f \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} \right) = 0.$$

Setzt man aus der Gleichung (67) die Werthe für X und Y ein, so lässt sich das Flächenintegral berechnen, man erhält:

$$b + b_1 \xi + b_2 \eta = 0,$$

Klammer das Glied $-xy^2$ und muss $z^2/2$ der Factor x haben, es ist richtig:

$$w = \frac{A}{Eq\lambda^2}\left[-xz\left(l-\frac{z}{2}\right)-xy^2+B_1-x\left(\frac{\partial B_1}{\partial x}\right)_0\right].$$

Dieser Werth steht aber mit dem thatsächlichen Verhalten des durch Belastung in der Mitte gebogenen Stabes im mittelsten Querschnitt im Widerspruch. Während in Wahrheit dort für alle Elemente des Querschnittes die Verschiebung w gleich Null ist, giebt die obige Formel auf $z=0$ angewandt:

$$w = \frac{A}{Eq\lambda^2}\left[-xy^2+B_1-x\left(\frac{\partial B_1}{\partial x}\right)_0\right];$$

daraus folgt, dass auch die Spannungen gerade in diesen am meisten in Anspruch genommenen Querschnitten in Wirklichkeit andere sind, als sie die aus den obigen Gleichungen abgeleitete Biegungsformel voraussetzt. Der Fehler, der hierbei gemacht ist, dürfte schwer zu beurtheilen sein, denn mit der richtigen Nebenbedingung

für: $z=0, \quad w=0,$

ist die ganze De St. Vénant'sche Methode gar nicht anwendbar; — aber soviel ist klar, dass er mit abnehmendem Verhältniss der Länge zur Dicke sehr wachsen muss, und es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass er bei Beobachtungen, wo die Länge ca. 12 mm, die Dicke ca. 1 mm beträgt, nicht zu vernachlässigen ist; — ja ich glaube, dass die Anwendung des Warburg'schen Correctionsgliedes trügerisch ist, und in allen Fällen, wo dieses merklich wird, auch der erwähnte Fehler sich geltend macht. In der That bemerkt Hr. Koch[1]), dass die Warburg'sche Formel seine Beobachtungen an kurzen und langen Stäbchen nicht vollständig zur Uebereinstimmung bringt.

---

falls ξ und η die Schwerpunktscoordinaten des Querschnitts bezeichnen. Die Clebsch'sche Folgerung $b=0$ ist also nur richtig, wenn der Schwerpunkt des Querschnitts der als Befestigungspunkt definirte Coordinatenanfang ist. Diese Annahme ist aber nicht gemacht, sie wird erst viel später p. 96 zur Vereinfachung der Resultate in speciellen Fällen eingeführt.

1) Koch, Wied. Ann. 5. p. 264. 1878.

Daher habe ich von jeher mit der Länge auch die Dicke der Stäbchen abnehmen lassen, bei 20 mm Länge sind die benutzten Dicken schon nur ca. 0,5 mm. Dies zur Anwendung der Theorie auf die Beobachtungen.

Zu diesen selbst möchte ich auf die Bemerkung verweisen, die Hr. Koch in Bezug auf die Eindrückung von Stäbchen und Lagerschneiden macht[1]); es scheint mir hiernach nicht zulässig bei der Anwendung kurzer Stäbe mit geringer Durchbiegung, wo der bezügliche Einfluss sehr gross wird, für die Eindrückung einen Werth zu benutzen, der an einem anderen als dem beobachteten Material erhalten ist. Ja, nach den im Vorstehenden niedergelegten Erfahrungen halte ich es sogar für erwünscht, die Bestimmung der Eindrückung in jenen Fällen an jedem Stäbchen durch Anwendung desselben in zwei verschiedenen Längen vorzunehmen; sowohl die Gestalt als die Politur der Breitseite, auf welcher das Stäbchen aufliegt, ist von Einfluss auf jene Grösse.

Was die von Hrn. Niedmann[2]) durch Beobachtung an Stäben von Baryt erhaltenen Biegungswiderstände angeht, die mir, nachdem vorstehende Beobachtungen im wesentlichen vollendet waren, durch die freundliche Zusendung der Arbeit durch den Verfasser bekannt wurden, so liefert eine Vergleichung seiner Zahlen mit der meinigen folgendes Bild:

	N.	V.
E_I	6,50	6,20
E_{II}	5,41	5,40
E_{III}	8,49	9,60.

Der erste Werth stimmt leidlich, der zweite durchaus, der dritte weicht völlig ab. Hr. Niedmann hat für die erste und letzte Bestimmung ein, für die mittlere zwei Stäbchen benutzt. Ob sein Material von dem meinigen abweichende chemische Zusammensetzung hat, und diese überhaupt eine solche Abweichung erklärt, weiss ich nicht. Dagegen ist mir zweierlei bemerkenswerth erschienen.

Erstens liegt normal zur Längsaxe der Stäbchen, die E_{III}

1) Koch, Wied. Ann. 18. p. 337. 1880.

2) H. Niedmann, Z. f. Kryst. u. Min. 13. p. 362. 1887.

bestimmen, die Hauptspaltungsrichtung, — es ist also hier am wahrscheinlichsten, dass Sprünge das Resultat beeinflussen und E verkleinern.

Zweitens ist das aus den Beobachtungen von Kreisscheiben erhaltene Verhältniss der Biegungswiderstände $E_{III}:E_I$ und $E_{III}:E_{II}$ so nahe gleich dem aus der Beobachtung an Stäbchen erhaltenen gefunden, dass es Bedenken erregen muss; denn es ist von vorn herein klar, dass bei der Biegung einer Kreisplatte, die im Centrum belastet ist und auf zwei parallelen Sehnen aufliegt, die je nach der Lage dieser Sehnen erhaltenen Unterschiede viel geringer ausfallen müssen, als bei normal zu diesen Sehnen orientirten Stäben. Ich möchte demgemäss die Uebereinstimmung einer Störung der Beobachtung an den Stäbchen zuschreiben.

Die durch Beobachtungen an den Kreisscheiben erhaltenen Maxima und Minima der Biegungswiderstände fallen ziemlich genau in diejenigen Richtungen, welche die strenge Methode der Beobachtung an Stäbchen ergeben hat.

Hr. Niedmann findet in der *bc*-Ebene, ausser den Minimis in den Hauptaxen, ein Maximum in der Richtung 38° gegen die *b*-Axe, ich in der Richtung 40° 12′ — in der *ab*-Ebene, ausser den Maximis in den Hauptaxen, ein Minimum in der Richtung 39,5° gegen die *a*-Axe, ich in der Richtung 40° 57′ —, endlich in der *ac*-Ebene kein Maximum oder Minimum ausserhalb der Hauptaxen, ich desgleichen. Hierin bewährt sich also die Methode der Beobachtung an Kreisscheiben, die sich wegen des geringen Materialverbrauchs empfiehlt, ganz entschieden. Richtige Verhältnisse der Biegungswiderstände oder gar brauchbare absolute Werthe kann sie in der bisherigen Form nicht liefern. Setzt man, um Verhälltnisszahlen zu vergleichen, $E_{III}=1$, so erhält man für sämmtliche Maxima und Minima folgendes Tableau.

			N.	V.
I.	*bc*-Ebene:	E_{II}	1,54	1,78
		(E_{IV})	1,79	2,59
		E_{III}	1,00	1,00
II.	*ca*-Ebene:	E_{III}	1,00	1,00
		E_I	1,32	1.55

III. *ab*-Ebene:	E_I	1,35	1,55
	(E_{VI})	1,25	1,04
	E_{II}	1,54	1,78.

Der letzte Werth E_{II} ist in Hrn. Niedmann's Tafel aus der Beobachtung in der *bc*-Ebene herübergenommen. Berücksichtigt man dies, so bemerkt man, dass, wie von vorn herein zu erwarten, die Beobachtungen mit den Kreisscheiben alle Unterschiede der Grössen E bedeutend verringert erscheinen lassen. Denn dass diese enormen Unterschiede sich auch nur zum Theil durch das verschiedene Material erklären, halte ich bei einer Substanz wie Baryt für ausgeschlossen.

XVII. *Tonstärkemessung; von Ernst Grimsehl.*

(Programmabhandlung des Realgymnasiums zu Hamburg 1888, für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VIII Fig. 9—15.)

Die Bestimmung der Stärke eines Schalles oder eines Tones bietet bisher noch grosse Schwierigkeiten, da es an passenden Instrumenten für die Tonstärkemessung fehlt. Die Vierordt'schen Arbeiten auf diesem Gebiete gründen sich alle auf eine directe Vergleichung von Schallen. Nach seinem Vorbilde haben später auch andere Physiker Messungen gemacht. Die Oberbeck'schen Versuche gehen von der Thatsache aus, dass die Aenderungen des mittleren Widerstandes in einem Mikrophon von der Stärke des auf das Mikrophon wirkenden Tones abhängen und demnach aus der Widerstandsänderung auf die Tonstärke ein Schluss gemacht werden kann. Bisher sind die mechanischen Wirkungen eines Tones noch nicht zu Intensitätsmessungen benutzt, obwohl besonders von Dvořák eine Reihe von Apparaten angegeben ist, welche die mechanischen Wirkungen eines Tones zeigen; auch findet sich in einer seiner Abhandlungen die Bemerkung, dass sich diese Wirkungen wohl zur Construction eines Phonometers eignen würden, aber ausgeführt ist keine Construction. Die

einfachste mechanische Wirkung eines Tones ist die, dass ein Blättchen, in einer tönenden Luftsäule drehbar aufgehängt, das Bestreben zeigt, sich senkrecht gegen die Axe der Luftsäule zu stellen. Diese Erscheinung ist zuerst von Lord Rayleigh beobachtet.

Die directe Vergleichung zweier Töne oder Schalle durch das Ohr hat den Nachtheil, dass die subjectiven Eigenthümlichkeiten des Ohres des Beobachters eine zu grosse Rolle spielen und die Resultate der Beobachtungen in einer empfindlichen Weise beeinflussen können. Die Veränderung des Widerstandes eines Mikrophons hängt zwar von der Amplitude der Schwingungen also auch von der Stärke des Tones ab, aber die Widerstandsänderungen, welche durch nicht akustische Einflüsse, beispielsweise durch geringe Erschütterungen, hervorgerufen werden, sind oft grösser als die Aenderungen, welche der Ton hervorruft. Daher sind die Resultate oft unzuverlässig.

Die mechanischen Einwirkungen eines Tones lassen sich hingegen zur Construction eines Phonometers benutzen, welches nur den akustischen Einflüssen ausgesetzt ist. Die oben erwähnte, von Lord Rayleigh zuerst beobachtete Erscheinung führte mich zur Construction eines Phonometers, welches zu Tonintensitätsmessungen in vorzüglicher Weise geeignet ist. Im Folgenden soll dasselbe in der Form beschrieben werden, welche dasselbe jetzt angenommen hat, nachdem andere Formen sich als weniger geeignet erwiesen. Figur 9 ist eine perspectivische Ansicht des Phonometers. In ein drittel natürlicher Grösser ist Fig. 11 eine Durchschnittszeichnung des mittleren Theiles desselben. Die Figur zeigt folgendes: Auf einem mit Stellschrauben versehenen Dreifuss ist eine cylindrische Axe befestigt. Auf dieser Axe befindet sich eine Messinghülse *A*, welche auf der Axe drehbar ist und durch eine Schraube festgestellt werden kann. Der obere Theil der Hülse trägt ein Gehäuse *C*, welches zur Aufnahme eines mit Glycerin gefüllten Gefässes *D* dient. Auf das Gehäuse *C* ist durch ein kurzes Zwischenstück eine cylindrische Hülse *F* befestigt. Oberhalb derselben ist der Teller *G* angebracht, in dessen Versenkung drehbar das Spiegelgehäuse *H* und die Suspensionsröhre *I* vermittelst der Schrauben *K* festgehalten

werden. Das obere Ende der Suspensionsröhre trägt den Torsionskopf. In demselben ist die eigentliche Suspension befestigt. Die Hülse *F* besteht aus zwei Theilen, welche durch ein Charnier mit einander verbunden sind und durch eine Schraube zusammengehalten werden. Die beiden Theile der Hülse stossen in einer Ebene zusammen, welche genau durch die Axe der Suspensionsröhre geht. An der oberen und unteren Seite befindet sich eine kleine Durchbohrung, welche nahezu von der Fahne, die hier hindurchgeht, verschlossen wird. Der in der Figur linke Theil der Hülse *F* nimmt ein cylindrisches Rohr *P* von 30 mm Durchmesser auf, dasselbe wird an dem anderen Ende durch das Rohr *Q*, welches sich an dem oberen Ende eines seitlichen Armes *E* befindet, gehalten. In dem Rohre *P* ist ein Stempel *R* angebracht, welcher an der Triebstange *S* befestigt ist. Diese Triebstange wird durch den Trieb *T* bewegt. Der rechte Theil der Hülse *F* nimmt ebenfalls ein cylindrisches Rohr *V* auf. Letzteres kann durch eine dünne Kautschukmembran an dem äusseren Ende verschlossen werden. Die Triebstange ist mit einer Millimeterscala versehen, welche angibt, wie weit der vordere Theil des Stempels *R* von der Axe der Suspensionsröhre entfernt ist. Der untere Theil des Spiegelgehäuses und der Torsionskopf hat eine Eintheilung in Grade.

An der Suspension ist durch Coconfäden die Fahne bifilar aufgehängt. Dieselbe besteht aus einem Stahldraht, welcher an dem oberen Ende mit einem Haken versehen ist. 45 mm unterhalb des Hakens ist ein Spiegel *a* angebracht, 70 mm tiefer ist eine rechteckige Messinghülse *b*, deren vordere Fläche entfernt werden kann, um ein dünnes Blättchen *c* aufzunehmen, diese Fläche wird alsdann mit einer kleinen Schraube wieder festgeschraubt. An dem unteren Ende des Drahtes sind zwei kleine Querstäbe *d* angebracht, welche in das Glycerin des Gefässes *D* tauchen und als Dämpfer wirken.

Soll das Phonometer benutzt werden, so hat man darauf zu achten, dass die Fahne absolut centrisch hängt. Die Controle hierfür ist leicht, wenn man die Hülse *F* auseinander klappt. Durch Verstellen der Schrauben am Dreifuss lässt sich die centrische Aufhängung leicht erreichen.

Wenn man nun das Blättchen, welches bei meinen Versuchen aus Glimmer bestand, so aufhängt, dass dasselbe mit der Axe des Rohres einen Winkel einschliesst, und in der Nähe des Phonometers einen Ton erzeugt, auf welchen auch das Rohr des Phonometers abgestimmt ist, so hat das Blättchen das Bestreben, sich senkrecht gegen die Axe des Rohres zu stellen, und zwar um so mehr, je stärker der erzeugte Ton ist.

Der Beobachtungsraum war das Sammlungszimmer des physikalischen Cabinets des Realgymnasiums in Hamburg. Zu einigen Beobachtungen wurde die Aula des Realgymnasiums benutzt.

Als Tonerzeuger wurde bei allen Versuchen eine offene Lippenpfeife verwandt. Die Schwingungszahl wurde durch ein Bleiplättchen, welches mehr oder weniger die Oeffnung der Pfeife verschloss, auf dieser Höhe gehalten. Der möglichst volle Ton konnte dadurch erzielt werden, dass die Lippe der Pfeife verstellbar war. Der Luftstrom wurde von einem Appunn'schen Blasetische aus durch einen längeren Gummischlauch zur Pfeife geleitet und trat senkrecht zur Axe der Pfeife ein. In der Verlängerung der Axe nach unten war ein offenes Wassermanometer angebracht, um den Druck der Luft ablesen zu können. Der Luftzutritt und der Luftdruck wurden regulirt dadurch, dass der Blasebalg verschieden belastet wurde, und dadurch, dass die Luftaustrittsöffnung des Blasebalges verschieden weit geöffnet wurde; kleinere Regulirung endlich durch eine Schlauchklemme, welche in der Nähe des Blasetisches auf den Schlauch aufgesetzt war.

Bei den Versuchsreihen wurden theils das Phonometer, theils die Pfeife verschoben und somit ihre gegenseitige Entfernung variirt. Die angegebenen Entfernungen sind stets gemessen von der Mundöffnung der Pfeife bis zur Axe des Phonometers. Der Spiegelöffnung des Phonometers gegenüber war in einer Entfernung von 270 mm, resp. 540 mm eine Millimeterscala aufgestellt, auf welche das Bild des unterhalb der Scala befindlichen erleuchteten Spaltes fiel. An der Bewegung dieses Spaltbildes wurde der Ausschlag des Blättchens gemessen. Unter „Ausschlag“ ist stets die Verschiebung dieses Bildes auf der Scala in Millimetern verstanden.

Das Beobachtungsverfahren bestand in Folgendem: Es

wurde vor Beginn einer Beobachtungsreihe die Tonhöhe auf die Schwingungszahl 412 gebracht und gleichzeitig der Luftzutritt so regulirt, dass das Manometer einen bestimmten Luftdruck anzeigte. Darauf wurde der Stempel in dem Phonometerrohr so lange verschoben, bis das Maximum des Ausschlages erzielt war. Dann wurde die Pfeife in einer Entfernung von dem Phonometer aufgestellt, welche der Anfangsentfernung in der Beobachtungsreihe entsprach, und nochmals constatirt, ob keine Veränderung der Tonhöhe eingetreten war, wie überhaupt in der Regel nach fünf Beobachtungen jedesmal Tonhöhe und Druck der zuströmenden Luft untersucht, event. regulirt wurden. Auf ein gegebenes Zeichen wurde dann der Blasebalg getreten und so lange in Thätigkeit gehalten, bis der Ausschlag vollkommen constant blieb; es geschah dieses fast sofort, da die Ausschläge fast völlig aperiodisch waren. Dann wurde abgelesen und darauf die Luft abgelassen. Nachdem das Blättchen wieder in die frühere Lage zurückgekehrt war, wurde der Versuch unter denselben Bedingungen wiederholt, und so geschah es auf jede Entfernung fünfmal.

Die Resultate der Beobachtungen sind zur Construction von Curven benutzt, welche auf Tafel VIII abgedruckt sind. Figur 12 gibt die Grösse der Ausschläge an, welche das Bild des Spaltes auf der Millimeterscala machte, wenn die Pfeife in geringer Entfernung vom Phonometer stand. Die Pfeife wurde nur sehr schwach angeblasen, das Manometer zeigte einen Luftdruck von 8 mm Wassersäule. Die Scala hatte von dem Spiegel die Entfernung 540 mm, Schwingungszahl des Tones war 412. Bei der construirten Curve gibt die horizontale Axe die Entfernung in Centimetern, die verticale Axe die Ausschläge in Millimetern an. Die Ausschläge bei geringeren Entfernungen als 3 cm waren zu unregelmässig und gross, als dass sie gemessen werden konnten, während über 60 cm hinaus die Ausschläge kaum mehr bemerkbar waren. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass in geringen Entfernungen die Intensitäten rasch abnehmen, in grösseren Entfernungen langsamer abnehmen und sich asymptotisch dem Nullpunkte zu nähern scheinen.

Für grössere Entfernungen der Pfeife vom Phonometer musste die Intensität vergrössert werden dadurch, dass der anblasende Luftstrom unter grösserem Drucke eintrat, und zwar war bei den Curven, welche in Fig. 13 abgebildet sind, der Luftdruck 25 mm Wassersäule, die Scala war nur 270 mm vom Spiegel entfernt. Die beiden Curven in Fig. 13 zeigen eine eigenthümliche Schwankung der Intensität, wenn die Entfernung von Pfeife und Phonometer verändert wurde. Offenbar liegt der Grund der Schwankungen in den Reflexionen des Tones an den Wänden des Beobachtungsraumes. Inwieweit scheinbar geringe Einflüsse eine Rolle spielen, zeigt sich durch Vergleichungen der Figuren 13_A und 13_B. Die Curve 13_A gibt die Intensitätsveränderung an, wenn in dem Beobachtungsraume die Rouleaux geöffnet waren, während 13_B dieselbe Vertheilung bei geschlossenen Rouleaux zeigt. Die Lage der Maximal- und Minimalpunkte ist bedeutend verschoben und verändert. In der ersten Curve zeigt sich bei 70 cm eine geringe Ausbauchung, welche in der zweiten Curve als ein starkes Maximum hervortritt. Die übrigen Maxima und Minima sind in beiden Curven vorhanden, liegen aber an etwas verschiedenen Stellen und sind auch an Grösse verschieden.

Die Curve, Fig. 14, soll die Abhängigkeit der Tonintensität der Pfeife von dem Drucke des anblasenden Luftstromes angeben. Die horizontale Axe der Curve stellt den Druck der Luft in Millimetern, die verticale Axe den Ausschlag dar. Scala und Spiegel waren 270 mm voneinander entfernt.

Die Pfeife stand 50 cm vom Phonometer entfernt. Der Druck der zuströmenden Luft wurde regulirt durch die Schlauchklemme am Zuleitungsrohr, durch die Ausströmungsöffnung am Blasetisch und für grössere Drucke vergrössert durch Aufsetzen von Gewichten auf den Blasebalg des Blasetisches. Für jeden Druck wurden wiederum fünf Ablesungen gemacht. Es wurde mit dem niedrigsten zulässigen Drucke angefangen und der Druck bis zum höchsten allmählich gesteigert, darauf wieder bis zum niedrigsten allmählich verringert. Bei jedem Druck wurde erst wieder die Tonhöhe auf $n = 412$ gebracht und die Lippe der Pfeife so gestellt,

dass der Ton möglichst rein war. Die Drucke wurden abgelesen an dem unter der Pfeife befindlichen Manometer.

Bei einem Drucke von 3 mm war ein Ton der Pfeife wahrnehmbar, bei einem Drucke von 25 mm war die grösste Intensität vorhanden, bei einem Drucke von 60 mm ging der Ton in ein allgemeines Tongeschwirr mit vielen Obertönen gemischt über.

Bemerkenswerth an der Intensitätscurve ist, dass erst ein allmähliches Stärkerwerden stattfindet, dass dann sehr rasch die Intensität zunimmt, sich dann eine kleine Zeit fast völlig auf dieser Höhe hält, um fast plötzlich zu einer geringen Intensität herabzusinken. Von diesem Punkte an nimmt dann die Intensität allmählich bis zum völligen Verschwinden ab. Wurde der Druck noch weiter über 60 mm gesteigert, so folgten sehr bald Obertöne, die wiederum Ausschläge am Phonometer bewirkten, jedoch waren dieselben von der grössten Unregelmässigkeit.

Es wären hiermit die beabsichtigten Versuche abgeschlossen, wenn man wüsste, wie die Berechnung der Intensität aus den Ausschlägen vorzunehmen wäre.

Diese Abhängigkeit in einer bestimmten Formel zusammen zu fassen, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Daher wandte ich mich der praktischen Lösung dieser Frage zu.

Der leitende Gedanke war der, dass man annehmen könnte: Wenn die Intensität einer Pfeife gleich „Eins" gesetzt wird, so müsse für die Intensität zweier gleichen Pfeifen, welche völlig unabhängig voneinander sind, die Intensität „Zwei" zu setzen sein. Man hätte es dann vollständig in der Hand, beliebige Intensitäten herzustellen und könnte, wenigstens auf empirischem Wege eine gesetzmässige Abhängigkeit constatiren.

Diese Annahme erwies sich bald als völlig unrichtig.

Um eine Unabhängigkeit der Pfeifen zu erreichen, blies ich jede Pfeife durch einen besonderen Blasebalg an und stellte die Pfeifen nebeneinander. Es zeigte sich nun, dass jedesmal beim Anblasen einer Pfeife ein stärkerer Ton gehört wurde, als beim gleichzeitigen Anblasen beider Pfeifen; dass also der Ton der Doppelpfeife viel schwächer war und zugleich von Obertönen stark verwischt.

Genau wie das Ohr eine Schwächung des Tones beim Zusammentönen beider Pfeifen zeigte, so auch das Phonometer. Diese Schwächung des Tones fand jedoch nur in dem hohen Maasse statt, wenn die beiden Pfeifen unmittelbar neben einander standen, während bei gewissen Entfernungen Verstärkungen gehört und auch mit dem Phonometer beobachtet werden konnten.

Um leichter die Entfernung der beiden Pfeifen reguliren zu können, construirte ich den in Fig. 10 angegebenen Apparat.

Es stellte sich nämlich bald heraus, dass die Wirkung der Schwächung und Verstärkung ganz unabhängig davon sei, ob die Pfeifen dieselbe Luftquelle oder verschiedene hatten. Daher nahm ich in Zukunft nur einen Blasetisch, von welchem aus die Luft durch einen Schlauch zu der Einströmungsöffnung E des Kastens K ging. Aus dem Kasten tritt die Luft durch zwei Oeffnungen O und O_1, welche durch zwei Ventile V und V_1 beliebig geöffnet und geschlossen werden können. In die Oeffnungen münden zwei horizontal drehbare Messingarme M und M_1 von je 50 cm Länge, deren andere Enden durch ein verticales, oben und unten offenes, kurzes Messingrohr R und R_1 begrenzt sind. In die obere Oeffnung dieses Messingrohres ist die Pfeife gesetzt, in die untere Oeffnung ein kleines Wassermanometer zur Messung des Luftdruckes.

Diesem Apparate, den ich mit „Doppelpfeife“ bezeichne, steht das Phonometer in einer bestimmten Entfernung gegenüber.

Schon mit dem Ohre beobachtet man, dass ein periodisches Stärker- und Schwächerwerden des Tones stattfindet, wenn die Pfeifen, die ursprünglich zusammenstehen, voneinander entfernt werden. Der Ton der Doppelpfeife ist am schwächsten, wenn die Pfeifen unmittelbar neben einander stehen. Entfernt man die Pfeifen voneinander, so nimmt der Ton an Stärke zu, bis die Pfeifen eine Entfernung von 35 cm haben, nimmt wiederum ab, bis bei einer Entfernung von 80 mm ein Minimum der Tonstärke eintritt. Ein Maximum zeigt sich bei 115 cm Entfernung. Die Schwingungszahl der beiden Pfeifen war 440. Der Luftdruck war 12 mm. Das Phonometer war von den Mundöffnungen der Pfeifen, wenn dieselben neben-

einander standen, 1 m entfernt. Die Ausschläge sind zur Construction der in Fig. 15 abgebildeten Curve benutzt.

Eine einfache Berechnung zeigt, dass die Entfernung der beiden Pfeifen voneinander bei einem Minimum gleich Null oder gleich einem geraden Vielfachen einer halben Wellenlänge, dagegen bei einem Maximum gleich einem ungeraden Vielfachen einer halben Wellenlänge war.

Die Erklärung für diese eigenthümliche Interferenzerscheinung liegt darin, dass erstens bei zwei Pfeifen, welche unmittelbar nebeneinander stehen, folgende Beeinflussung durch die äussere Luft stattfindet. Es möge die eine Pfeife allein angeblasen werden, so wird in dem Augenblick, in welchem aus der oberen Pfeifenöffnung Luft austritt, eine momentane Luftverdichtung in der unmittelbaren Umgebung stattfinden, also auch über der Oeffnung der zweiten, schweigenden Pfeife. Hierdurch wird ein Einströmen von Luft in dieselbe bewirkt. Das Umgekehrte findet bei einem Einströmen der Luft bei der tönenden Pfeife statt, es wird während des Einströmens eine Luftverdünnung in unmittelbarer Umgebung stattfinden, also ein Ausströmen der Luft aus der schweigenden Pfeife bewirkt werden. Daraus folgt, dass die schweigende Pfeife in Schwingungen geräth, dass aber der Schwingungszustand der entgegengesetzte ist, wie bei der tönenden Pfeife. Dieses Mitschwingen wird sich zwar auch als Ton bemerkbar machen, aber die Intensität des Tones ist sehr klein im Vergleich zum Tone der tönenden Pfeife. Lässt man dagegen in die zweite Pfeife ebenfalls Luft einströmen, um sie zum Tönen zu bringen, so wird sie mit derselben Intensität wie die erste Pfeife tönen, aber in dem entgegengesetzten Schwingungsstadium verbleiben. Es treten demnach aus beiden Pfeifen Schallwellen aus, welche in entgegengesetzten Schwingungsphasen sind, also sich gegenseitig völlig aufheben würden, wenn sie in demselben Punkte erzeugt würden. Bei der unmittelbaren Nähe findet aber immerhin noch ein fast völliges Aufheben des Tones statt. Das Geräusch, welches noch gehört wird, rührt von den Obertönen der Pfeife her.

Im zweiten Falle mögen die Pfeifen um eine halbe Wellenlänge voneinander abstehen. Nimmt man wieder an, dass

zuerst nur eine Pfeife tönt, so wird die Luftverdichtung, welche durch den Austritt der Luft aus der tönenden Pfeife und die Luftverdünnung, welche durch den Lufteintritt bewirkt wird, die Zeit einer halben Schwingungsdauer gebrauchen, um zur schweigenden Pfeife zu gelangen. Ist sie dort angelangt, so befindet sich die tönende Pfeife schon in dem entgegengesetzten Schwingungsstadium. Also werden bei der Entfernung einer halben Wellenlänge tönende und schweigende Pfeifen in demselben Schwingungsstadium sich befinden. Bringt man nun die bis jetzt schweigende Pfeife zum Tönen, so wird sie wieder in demselben Zustande weiter schwingen. Beide tönenden Pfeifen sind in demselben Schwingungsstadium, verstärken sich also in ihren Wirkungen. Dasselbe findet statt, wenn beide Pfeifen gleichzeitig angeblasen werden, da sich sofort eine gegenseitige Beeinflussung von Pfeife zu Pfeife bemerkbar macht. Es würde ein labiler Gleichgewichtszustand sein, wenn zwei unmittelbar nebeneinander stehende Pfeifen in demselben Stadium, zwei um eine halbe Wellenlänge entfernte Pfeifen im entgegengesetzten Stadium wären, welcher Zustand durch die geringste Ursache in den stabilen Zustand verwandelt wird. Dass sich eine ähnliche Ueberlegung machen lässt, wenn die Pfeifen in grösseren Entfernungen voneinander sind, ist wohl selbstverständlich. Nur wird der Grad der Beeinflussung nicht so gross sein, sondern es werden noch andere Factoren hinzukommen, welche es nicht dazu kommen lassen, dass eine völlige Aufhebung wieder stattfindet.

Aus den letzten Beobachtungen geht hervor, dass es schwer hält, praktisch eine Tonscala zu construiren, in welcher jeder folgende Ton eine Intensität hat, welche zu der Intensität des vorhergehenden Tones in einem bestimmten Verhältnisse steht. Dennoch wird es möglich sein, die Abhängigkeit von Tonstärke und erzeugtem Ausschlag nachzuweisen, wenn man bedenkt, dass die Tonstärke dem umgekehrten Quadrate der Entfernung von der Tonquelle proportional ist. Man wird zu dem Zwecke auf freiem Felde die Beobachtungen für verschiedene Entfernungen machen müssen, welche ich bis jetzt nur im Zimmer gemacht habe. Eine Curve, welche im wesentlichen die Gestalt von Fig. 12 hat, wird dann diese Abhängig-

keit zeigen, und man wird dann mit Hülfe derselben auf empirischem Wege eine Tabelle construiren können, aus welcher die ziffernmässige Abhängigkeit hervorgeht. Ich hoffe, in einer späteren Arbeit auf diesen Gegenstand nochmals zurück zu kommen, sowie auch die Theorie des Phonometers zu entwickeln. Bemerken möchte ich nur noch, dass es nach meinen bisherigen Erfahrungen nur hydrodynamische Gesetze sind, welche das Blättchen im Phonometer befolgt, denn da das Blättchen am Schwingungsbauche der Luftsäule ist, spielt die Veränderung der Dichtigkeit der Luft eine untergeordnete Rolle.

In vorliegendem, für die Annalen vom Verf. bearbeiteten Auszuge sind die Beobachtungsresultate nur durch die Curven angegeben. Die Grössen der Ausschläge selbst sind in der Programmabhandlung angegeben. Desgleichen sind einige andere Beobachtungen, sowie eine Literaturübersicht hier nicht berücksichtigt. Es muss dieserhalb auf die Programmabhandlung verwiesen werden.

Hamburg, Mai 1888.

XVIII. *Ueber das Electroaräometer;* *von W. Michelson.*

Folgender sehr einfache, aber meines Wissens noch unbekannte Versuch kann als gute Illustration zur Theorie der Condensatoren und der Electrometer dienen.

Wenn man die innere Fläche eines gewöhnlichen Glasaräometers leitend macht, also z. B. versilbert, so wird beim Eintauchen in eine leitende Flüssigkeit offenbar ein Condensator von veränderlicher Capacität gebildet. Ladet man die Flüssigkeit und die innere Belegung zu verschiedenen, constant gehaltenen Potentialen, so strebt die Energie dieses Condensators einem Maximum zu. Es entsteht also eine Kraft, welche das Aräometer in die Flüssigkeit tiefer eintaucht. Das Aräometer sinkt, bis die hydrostatische Reac-

tion der Flüssigkeit so gross wird, dass sie auch dieser neu hinzugekommenen Kraft das Gleichgewicht halten kann.

Nach vollständiger Entladung stellt sich das Aräometer wieder in seine frühere Lage ein.

Wenn man zunächst von den durch Electrisirung hervorgebrachten Aenderungen der Capillarkräfte absieht, und den aus der Flüssigkeit noch herausragenden Theil des Aräometerrohres als sehr lang im Vergleich zu den Verschiebungen des Aräometers voraussetzt, so kann der Werth der oben genannten Kraft leicht aus einer bekannten Formel[1]) für die Energie W eines cylindrischen Condensatorausschnittes von der Länge l und den Radien a und b $(b > a)$ entnommen werden. Sind nämlich die constant erhaltenen Potentiale der Belegungen A und B, so ist diese Kraft:

$$L = \frac{\partial W}{\partial l} = \frac{K(A-B)^2}{4 \log \frac{b}{a}}.$$

K ist die Dielectricitätsconstante der Glassorte, aus welcher das Aräometer angefertigt ist.

Bezeichnen wir die Dichtigkeiten der beiden Flüssigkeiten, an deren Grenzfläche das Aräometer schwimmt, mit s_1 und s_2, so erhalten wir, indem wir die hydrostatische Gegenkraft dem obigen Ausdrucke gleich setzen, für die Gleichgewichtslage eine Senkung:

$$x = \frac{K(A-B)^2}{4\pi b^2 . g . (s_1 - s_2) . \log \frac{b}{a}}.$$

Wir sehen, dass die Senkung dem Quadrate der Potentialdifferenz proportional sein muss. Dadurch lässt sich erklären, dass die Erscheinung bei geringen Spannungen ganz unmerkbar ist, während bei grösseren eine regelmässige und unter günstigen Umständen sehr erhebliche Senkung stattfindet.

Einige von mir angestellte Versuche scheinen das angeführte theoretische Gesetz wenigstens für nicht sehr grosse Senkungen zu bestätigen. Bei grösseren Ausschlägen (10

1) Maxwell, Electr. and Magn. Art. 126.

bis 40 mm) dagegen stellte sich scheinbar eine einfache Proportionalität zwischen den Zunahmen der Potentialdifferenz und der Senkung ein. Diese Abweichung kann übrigens auf die Unvollkommenheit meiner Versuche und verschiedene störende Wirkungen zurückgeführt werden.

Um die innere Fläche des Aräometers in leitender Verbindung mit einer Electricitätsquelle zu erhalten, ohne dabei seine Beweglichkeit zu sehr zu beeinträchtigen, stellte ich eine Art hydrostatischer Wage aus feinen Capillarglasröhren her. Durch diese Röhren ging ein sehr feiner Silberdraht, welcher einerseits im Aräometer, andererseits in einem besonderen Wassergefäss endete.

Sehr wesentlich ist es auch, dass die leitende Flüssigkeit das Aräometerrohr nicht benetze, sonst steigt sie an demselben beim Electrisiren empor, und die Capacität des Condensators wird vergrössert, ohne dass dabei eine bemerkbare Senkung eintritt. Gebraucht man als leitende Flüssigkeit gewöhnliches Wasser, so muss im oberen Theile des Gefässes die Luft durch ein Oel ersetzt werden, unter welchem Wasser das Glas nicht benetzt. Natürlich wird dadurch zugleich die Empfindlichkeit des Apparates beträchtlich erhöht.

Nach genaueren Messungen könnte die Vergleichung der beobachteten und berechneten Senkungen einen Anhalt zur Bestimmung der Aenderungen der Capillarkräfte bei höheren Potentialen geben.

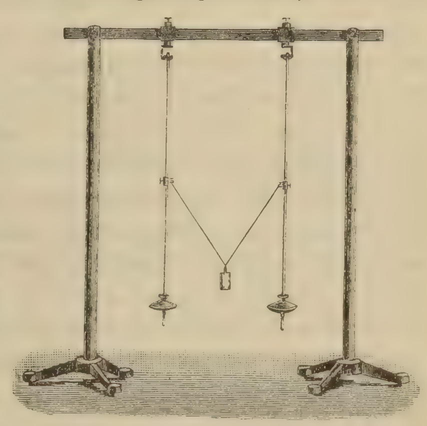
Wenn aber dieser Einfluss der Capillarkräfte bestimmt und eliminirt wäre, so könnte das Electroaräometer vielleicht auch zur Messung von grösseren Potentialdifferenzen als absolutes Electrometer gebraucht werden. Freilich dürften seine Angaben keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit haben.

Berlin, Februar 1888.

XIX. *Versuche über das Mitschwingen zweier Pendel*[1]; *von A. Oberbeck.*

Um die Grundgesetze des Mitschwingens oder der Resonanz aus einfachen Vorlesungsversuchen entwickeln zu können, habe ich die folgende Anordnung getroffen.

An einer rechteckigen eisernen Stange (s. die beistehende Figur), welche von zwei Eisenstäben getragen wird, sind zwei verschiebbare Messinghülsen angebracht, welche Lager für die Schneiden der beiden Pendel tragen. Dieselben bestehen aus Stahlstangen, an denen zwei linsenförmige Messinggewichte festgeschraubt werden können.



Die Gewichte können verstellt und dadurch die Schwingungszeiten der Pendel verändert werden.

Um nun das eine Pendel durch die Schwingungen des anderen ebenfalls in periodische Bewegung zu versetzen, muss zwischen denselben eine mechanische Verbindung hergestellt werden. Man kann hierzu sehr verschiedenartige Mittel benutzen. Es genügt schon, einen halbkreisförmig gebogenen Draht an den beiden Pendelstangen zu befestigen. Die Biegung desselben wird während der Schwingungen der Pendel grösser und kleiner und bewirkt eine veränderte Spannung zwischen den beiden Punkten. Ebenso kann man Drahtspiralen zwischen denselben anbringen. Noch zweckmässiger ist es, einen Faden an den Pendeln zu befestigen, der, wie die Figur zeigt, durch ein kleines Gewicht gespannt wird. Endlich kann dafür eine leichte Metallkette angehängt werden.

---

1) Mittheilungen des naturwissenschaftlichen Vereins für Neuvorpommern und Rügen. Jahrg. 19. 1887.

Um irgend eine dieser Vorrichtungen bequem anbringen zu können, befinden sich an den Pendelstangen zwei kleine Klemmschrauben, welche auf denselben verschoben werden können.[1])

Die Intensität der Wechselwirkung der beiden Pendel kann durch Verschiebung der Schrauben verändert werden, da das hier in Betracht kommende Drehungsmoment von der Länge der Hebelarme abhängt. Ferner kann man dasselbe bei Benutzung des Fadens durch Veränderung des Gewichtes variiren. Die Versuche verlaufen nun so, wie man es nach den Principien des Mitschwingens zu erwarten hat.

2. Beide Pendel mögen zunächst gleiche Schwingungsdauer haben. Wird das eine Pendel in Schwingungen versetzt, während das andere in der Ruhelage bleibt, und dann das System sich selbst überlassen, so geräth das zweite Pendel ebenfalls in Schwingungen, deren Amplituden fortdauernd zunehmen, während dieselben bei dem ersten Pendel kleiner werden. Nach einiger Zeit ist die ganze Schwingungsenergie auf das zweite Pendel übergegangen. Hierauf kehrt sich der Vorgang um u. s. w. Man kann leicht eine grössere Anzahl (jedenfalls über zwanzig) solcher Uebertragungen beobachten. Die Zeit, welche von dem Stillstand des einen bis zum Stillstand des anderen Pendels vergeht, will ich als Uebertragungsdauer bezeichnen. Dieselbe hängt von der Intensität des Uebertragungsmechanismus ab. Als z. B. die Schwingungsdauer der beiden Pendel 1 Secunde betrug, und ein Faden mit spannendem Gewicht benutzt wurde, betrug die Uebertragungszeit:

bei	20	40	60 g
	110	60	40 Sec.

Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass man die Beobachtung der Uebertragungszeit zur Messung schwacher, elastischer Spannungen wird benutzen können.

1) Nach der Mittheilung der hier beschriebenen Versuche machte mich Hr. Professor W. Holtz auf eine Publikation von Isenkrahe (Carl's Repertorium der Physik **16.** 99—118. 1880) aufmerksam. Dieselbe enthält ebenfalls Versuche über das Mitschwingen isochroner Pendel, bei welchen die Uebertragung durch die Erschütterungen des Holzgestells erfolgt, an welchem die Pendel hängen.

3. Bisher waren zwei ganz gleiche Pendel benutzt worden. Die Messinggewichte derselben betrugen 800 g. Ein drittes ähnliches Pendel hatte eine dünnere Stahlstange und trug ein Gewicht von 350 g. Lässt man dasselbe isochron mit einem der schweren Pendel zusammenschwingen, so erfolgt die Uebertragung in ganz derselben Weise. Die Amplituden des leichteren Pendels sind aber jetzt grösser wie diejenigen des schweren. Der Vorgang ist analog dem elastischen Stoss zweier Kugeln von ungleicher Masse.

4. Es seien ferner die Schwingungszeiten der beiden Pendel ungleich. Hierzu wurden wieder die beiden schweren Pendel benutzt; das Messinggewicht des einen lag aber höher, als dasjenige des anderen.

Wird Pendel I in Schwingungen versetzt, während Pendel II ruht, so geräth zwar letzteres auch in Schwingungen. Die Schwingungsamplituden nehmen aber nach kurzer Zeit wieder ab. Pendel II kommt wieder zur Ruhe. Die Schwingungsbewegung beginnt aufs neue u. s. w. Während dessen haben die Schwingungsamplituden von Pendel I nur kleine Grössenschwankungen erfahren. Es geht daher nur ein geringer Theil der Schwingungsenergie an das zweite Pendel über. Als z. B. die Schwingungsdauer des einen Pendels 1 Secunde, diejenige des anderen 0,87 Secunden betrug und das erste Pendel in Bewegung gesetzt wurde, nahm das zweite Pendel zwar etwas an den Schwingungen Theil, aber es kam stets in Zeiträumen von 13 bis 16 Secunden wieder zur Ruhe.

5. Die beschriebenen Versuche unterscheiden sich von den akustischen Resonanzerscheinungen dadurch, dass sie sehr langsam verlaufen und auf diese Weise alle Einzelheiten des Vorganges erkennen lassen; ferner dadurch, dass die Dämpfung der Schwingungen sehr gering ist. Deutlich treten die folgenden Hauptgesetze der beschriebenen Erscheinungen hervor:

a) Eine Uebertragung von Schwingungsenergie bei zwei mechanisch verbundenen Systemen findet stets statt.

b) Dieselbe ist aber nur dann eine vollständige

(Austausch der Energieen in bestimmten Intervallen), wenn die Schwingungszeiten der beiden Pendel übereinstimmen.

c) Je mehr die Zeiten der beiden Einzelschwingungen voneinander verschieden sind, um so geringer ist die übertragene Energie.

Bei den akustischen Resonanzerscheinungen entziehen sich die Bewegungen in dem letzten Falle meist wegen der starken Dämpfung der Beobachtung. Eine Reihe bemerkenswerther Beispiele und die allgemeinen Gesetze solcher Bewegungen hat E. Warburg in einer Abhandlung „Ueber tönende Systeme"[1]) gegeben.

Die hier beschriebenen Versuche lassen sich mathematisch verfolgen. Man kann dabei sehr einfache Annahmen zu Grunde legen, sodass man im wesentlichen das folgende Problem zu behandeln hat.

Zwei Punkte A und B seien fähig, Schwingungen um zwei bestimmte Gleichgewichtslagen (A_0 und B_0) in der Richtung ihrer Verbindungslinie auszuführen. Von A_0 und B_0 aus wirken demnach anziehende Kräfte, proportional der Entfernung, auf A und B.

Ferner mögen sich die beiden Punkte A und B anziehen oder abstossen, je nachdem ihre Entfernung grösser oder kleiner als eine gewisse mittlere Entfernung $A_0 B_0$ ist. Diese Kraftwirkung sei der Differenz der Entfernungen $AB - A_0 B_0$ proportional. Hiernach sind die Beziehungen der Punkte zu einander ungefähr so gewählt, wie man sie sich zwischen den Molecülen denken kann, um das langsame Fortschreiten einer Schwingungsbewegung durch eine Punktreihe (wie z. B. bei der Wärmeleitung) zu erklären.

Nach den gemachten Annahmen sind die Bewegungsgleichungen für die beiden Punkte:

$$m_1 \frac{d^2 x}{dt^2} = -a_1^2 x + b^2 (y - x), \quad m_2 \frac{d^2 y}{dt^2} = -a_2^2 x + b^2 (x - y).$$

Setzt man: $\dfrac{a_1^2 + b^2}{m_1} = \alpha^2, \quad \dfrac{a_2^2 + b^2}{m_2} = \beta^2,$

$$\frac{b^2}{m_1} = \varkappa^2, \quad \frac{b^2}{m_2} = \lambda^2, \quad \text{also:} \ \frac{\lambda}{\varkappa} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}},$$

1) Warburg, Pogg. Ann. **136**. p. 89. 1869.

so erhält man: $\frac{d^2x}{dt^2} + \alpha^2 x - \varkappa^2 y = 0$, $\frac{d^2y}{dt^2} + \beta^2 y - \lambda^2 x = 0$.

Die allgemeinen Lösungen dieser Gleichungen sind:

$$x = A\cos(\sigma_1 t) + B\sin(\sigma_1 t) + C\cos(\sigma_2 t) + D\sin(\sigma_2 t).$$

$$y = \gamma_1\{A\cos(\sigma_1 t) + B\sin(\sigma_1 t)\} + \gamma_2\{C\cos(\sigma_2 t) + D\sin(\sigma_2 t)\}.$$

In demselben ist:

$$\sigma^2 = \frac{\alpha^2+\beta^2}{2} \mp \tfrac{1}{2}\sqrt{(\alpha^2-\beta^2)^2 + 4\varkappa^2\lambda^2}$$

$$\gamma = \frac{\alpha^2-\beta^2 \pm \sqrt{(\alpha^2-\beta^2)^2+4\varkappa^2\lambda^2}}{2\varkappa^2}.$$

Der Index 1 bei σ und γ entspricht dem oberen, der Index 2 dem unteren Vorzeichen. Um die allgemeinen Lösungen den angestellten Versuchen anzupassen, kann man annehmen, dass für:

$$t = 0,\quad x = a,\quad \frac{dx}{dt} = 0,\quad y = 0,\quad \frac{dy}{dt} = 0.$$

Dann ist:

$$x = \frac{a}{\gamma_2 - \gamma_1}\{\gamma_2\cos(\sigma_1 t) - \gamma_1\cos(\sigma_2 t)\},$$

$$y = \frac{a\gamma_1\gamma_2}{\gamma_2-\gamma_1}\{\cos(\sigma_1 t) - \cos(\sigma_2 t)\}.$$

Die Bewegungen der beiden Punkte bestehen daher aus zwei Schwingungsbewegungen. Die Schwingungszeiten derselben hängen von den Einzelschwingungen und von der Wirkung des Mechanismus ab.

Von besonderem Interesse sind nun die folgenden beiden speciellen Fälle:

I. Die Schwingungen der beiden Punkte ohne gegenseitige Beeinflussung mögen gleiche Zeitdauer haben. Ferner sei diejenige Kraft, welche von der ursprünglichen Gleichgewichtslage ausgeht, erheblich grösser als die von der Wechselwirkung der Punkte herrührende Kraft. Es sei also:

$\alpha = \beta$, ferner α gross im Vergleich zu $\varkappa$ und λ.

Dann ist: $\gamma_1 = \frac{\lambda}{\varkappa}$, $\gamma_2 = -\frac{\lambda}{\varkappa}$,

und angenähert: $\sigma_1 = \alpha - \frac{\varkappa\lambda}{2\alpha}$, $\sigma_2 = \alpha + \frac{\varkappa\lambda}{2\alpha}$. Also:

$$x = \frac{a}{2}\{\cos(\sigma_1 t) + \cos(\sigma_2 t)\},\quad y = \frac{a}{2}\frac{\lambda}{\varkappa}\{\cos(\sigma_1 t) - \cos(\sigma_2 t)\}.$$

Die Schwingungen der beiden Punkte setzen sich also aus zwei Einzelschwingungen zusammen, deren Dauer bei der einen grösser, bei der anderen kleiner ist, als die den nicht miteinander verbundenen Punkten zukommende Schwingungszeit. Man kann auch schreiben:

$$x = a \cos\left(\frac{\varkappa\lambda}{2\alpha} t\right) \cos(\alpha t), \quad y = a \frac{\lambda}{\varkappa} \sin\left(\frac{\varkappa\lambda}{2\alpha} t\right) \sin(\alpha t).$$

Setzt man noch: $\alpha = \frac{\pi}{T}, \quad \frac{\varkappa\lambda}{\alpha} = \frac{\pi}{\vartheta}$,

so ist ϑ die zuvor als Uebertragungsdauer bezeichnete Zeit. Fasst man als Amplituden der Einzelschwingungen der beiden Pendel die Ausdrücke:

$$a \cos\frac{\pi t}{2\vartheta} \quad \text{und} \quad a \frac{\lambda}{\varkappa} \sin\frac{\pi t}{2\vartheta}$$

auf, so sieht man, dass dieselben in Intervallen von ϑ ihre grössten und kleinsten Werthe annehmen. Bei dieser Auffassung des Vorgangs kann man sagen: die Punkte vollführen demnach ihre Schwingungen in der ihnen eigenthümlichen Schwingungszeit T, die durchschnittliche lebendige Kraft ihrer Bewegungen verändert sich wie die Ausdrücke:

$$\sin^2\frac{\pi t}{2\vartheta} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)^2 \cos^2\frac{\pi t}{2\vartheta}.$$

Wie oben bemerkt, ist $(\lambda / \varkappa) = \sqrt{m_1 / m_2}$. Die Amplituden des leichteren Pendels sind demnach grösser als diejenigen des schwereren und verhalten sich wie die Quadratwurzeln der Massen. Sind die beiden Massen gleich, so ist $\lambda = \varkappa$.

II. Die Eigenschwingungen der beiden Massenpunkte seien so sehr voneinander verschieden, dass: $(\alpha^2 - \beta^2)^2$ gross ist im Vergleich zu $4\varkappa^2\lambda^2$. Dann ist in erster Annäherung:

$$\sigma_1 = \beta, \qquad \sigma_2 = \alpha.$$

Die Schwingungsbewegung des zum Mitschwingen erregten Punktes ist:

$$y = \frac{a\lambda^2}{\alpha^2 - \beta^2} \left\{\cos\beta t - \cos\alpha t\right\}.$$

Dieselbe besteht also aus zwei übereinander gelagerten Bewegungen mit den Schwingungszeiten der beiden Einzelschwingungen. Die Amplitude derselben bleibt aber stets erheblich kleiner als die erste Amplitude a des erregenden

Punktes. Ferner stören sich dieselben gegenseitig, sodass der erregte Punkt in kurzen Intervallen immer wieder zur Ruhe kommt.

Hiernach werden die beobachteten Erscheinungen in ihren Hauptzügen durch die mitgetheilte Rechnung wiedergegeben.

Greifswald, den 11. Mai 1888.

XX. *Die Bestimmung des Dampfdrucks aus der Verdampfungsgeschwindigkeit;* *von W. Müller-Erzbach.*

Durch die an einen Strom trockener Luft abgegebenen Wassermengen bestimmte G. Tammann[1]) den Dampfdruck wasserhaltiger Verbindungen und fand bei dieser der meinigen ähnlichen Methode die Spannungswerthe für gesättigte Lösungen in Uebereinstimmung mit mir denen der barometrischen Methode gleich, während er die für feste wasserhaltige Salze auch aus meinen Messungen abgeleiteten Resultate ohne eigene Versuche darüber für ungenau ansieht. Ich werde an anderer Stelle die gemachten Einwürfe ausführlicher besprechen und beschränke mich hier auf Folgendes:

1) Im Anschluss an Stefan's bekannte Formel findet man die Dampfmenge d_1 des nicht gebundenen Wassers aus $d_1 = c/l \log p/(p - p_1)$, wenn c die Diffusionsconstante und l die Länge der offenen Röhre bedeutet. Annähernd ergibt sich also $d_1 l/c = 2p_1 M/(2p - p_1)$ und für gebundenes Wasser $d_2 l/C = 2p_2 M/(2p - p_2)$ oder $d_1/d_2 = p_1/p_2$, da $(2p - p_2)/(2p - p_1)$ der Einheit nahezu gleich ist. Unter der Voraussetzung einfacher Abhängigkeit der Diffusion von dem Dampfdruck und dem Quadrate der absoluten Temperatur findet man die Gleichung $d_1/d_2 = p_1/p_2$ noch unmittelbarer.

2) Meine Beobachtungen messen die während der ganzen Zersetzung, selbst beim Schmelzen, unveränderliche Dissociationsspannung, nach der statischen Methode wird dagegen

1) G. Tammann, Wied. Ann. **33.** p. 322. 1888.

der die Zerlegung aufhebende Enddruck bestimmt. Tammann's Verfahren nähert sich der letzteren umsomehr, je langsamer der Luftstrom fliesst.

3) Alle nach meiner Bestimmungsart bisher erhaltenen Resultate weichen wenig von einander ab, selbst die wegen der gleichmässigen Sättigung versuchte Verwendung eines bis 180 mal grösseren Verdampfungsraumes durch Benutzung von Flaschen bis zu 60 ccm für die Aufnahme der Salze ändert dieselben nicht und lässt sie mit unbedingter Sicherheit für dasselbe Salz als Constante erkennen.

4) Die Werthe für die Dampfspannung ändern sich mit der Natur der Salze, durch Verdunsten von einem Theile des Krystallwassers oder auch durch längeres Liegen an der Luft ohne wesentliche Verdunstung werden viele leichter zersetzbar.

5) Den aus meinen Messungen abgeleiteten Dampfdruck gelang es, durch einige beim Chromalaun und beim Kupfervitriol ausgeführte Versuche in der Atmosphäre über den Salzen direct nachzuweisen. Kupfervitriol hat nach meinen Angaben zwischen 43 und 50° die relative Spannung von 0,22 bis 0,24, wie sie das um 26° kältere Wasser besitzt. Dementsprechend zeigte eine durch eine enge Glasröhre fast ganz verschlossene Flasche von 60 ccm Inhalt mit einer grösseren Menge von Kupfervitriol längere Zeit bis 41° erhitzt nach dem Abkühlen auf 17° nicht die Spur eines Beschlages von Wasser, während ein solcher beim Abkühlen von 44° und mehr auf 17° leicht beobachtet werden kann. Der relative Dampfdruck jener Atmosphäre beträgt also bei 44° mehr als 0,21 und bei 41° nicht über 0,25.

Berichtigung.

Bd. XXXIII. (A. Gockel) p. 710 unterste Zeile muss es heissen:

$$Q = \frac{dp}{d\vartheta} \times \frac{E}{J} \times \vartheta \quad \text{statt} \quad Q = \frac{dp}{d\vartheta} \times \frac{E}{J}.$$

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

der die Zerlegung aufhebende Enddruck bestimmt. Tammann's Verfahren nähert sich der letzteren umsomehr, je langsamer der Luftstrom fliesst.

3) Alle nach meiner Bestimmungsart bisher erhaltenen Resultate weichen wenig von einander ab, selbst die wegen der gleichmässigen Sättigung versuchte Verwendung eines bis 180 mal grösseren Verdampfungsraumes durch Benutzung von Flaschen bis zu 60 ccm für die Aufnahme der Salze ändert dieselben nicht und lässt sie mit unbedingter Sicherheit für dasselbe Salz als Constante erkennen.

4) Die Werthe für die Dampfspannung ändern sich mit der Natur der Salze, durch Verdunsten von einem Theile des Krystallwassers oder auch durch längeres Liegen an der Luft ohne wesentliche Verdunstung werden viele leichter zersetzbar.

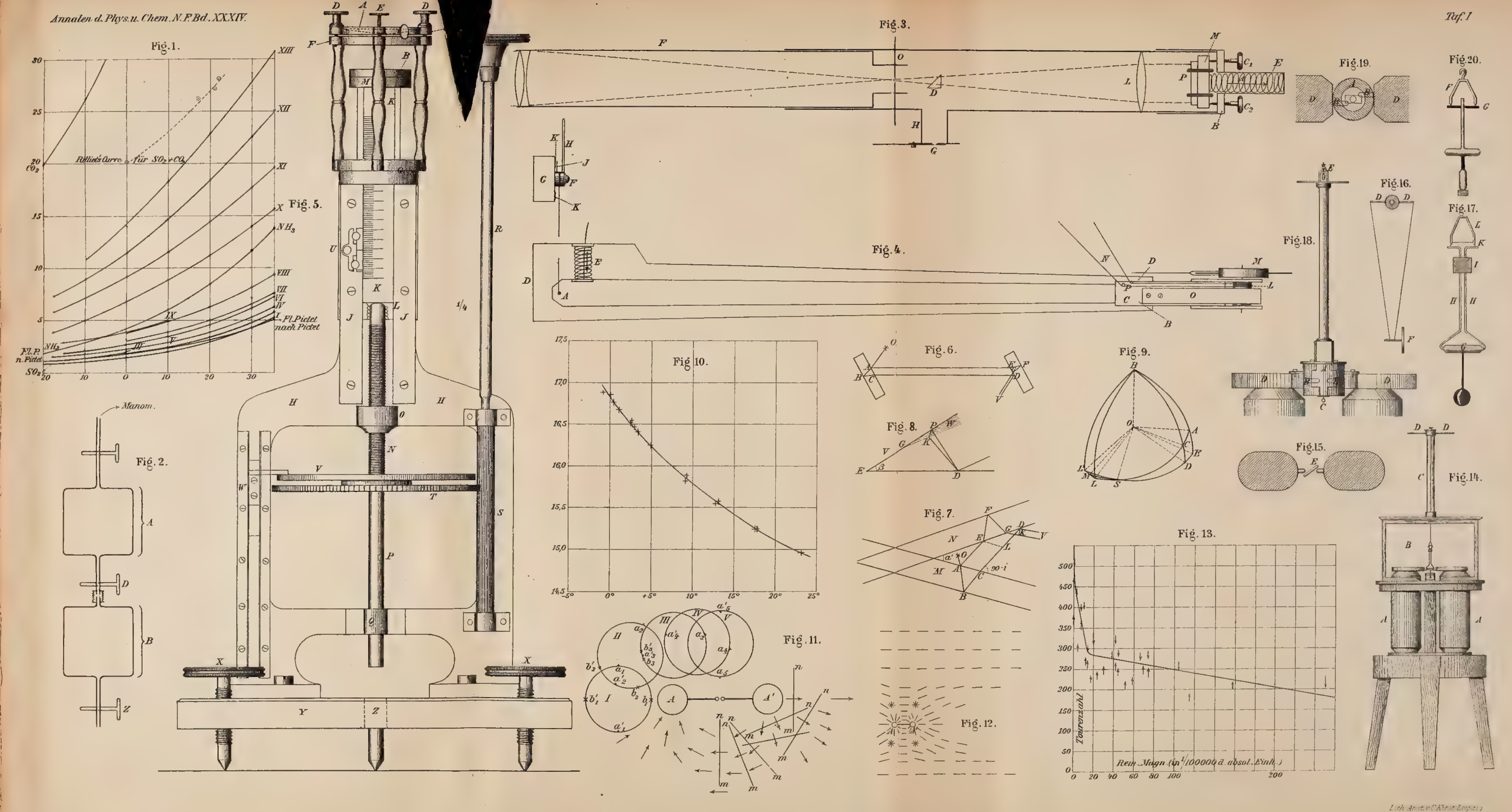
5) Den aus meinen Messungen abgeleiteten Dampfdruck gelang es, durch einige beim Chromalaun und beim Kupfervitriol ausgeführte Versuche in der Atmosphäre über den Salzen direct nachzuweisen. Kupfervitriol hat nach meinen Angaben zwischen 43 und 50° die relative Spannung von 0,22 bis 0,24, wie sie das um 26° kältere Wasser besitzt. Dementsprechend zeigte eine durch eine enge Glasröhre fast ganz verschlossene Flasche von 60 ccm Inhalt mit einer grösseren Menge von Kupfervitriol längere Zeit bis 41° erhitzt nach dem Abkühlen auf 17° nicht die Spur eines Beschlages von Wasser, während ein solcher beim Abkühlen von 44° und mehr auf 17° leicht beobachtet werden kann. Der relative Dampfdruck jener Atmosphäre beträgt also bei 44° mehr als 0,21 und bei 41° nicht über 0,25.

Berichtigung.

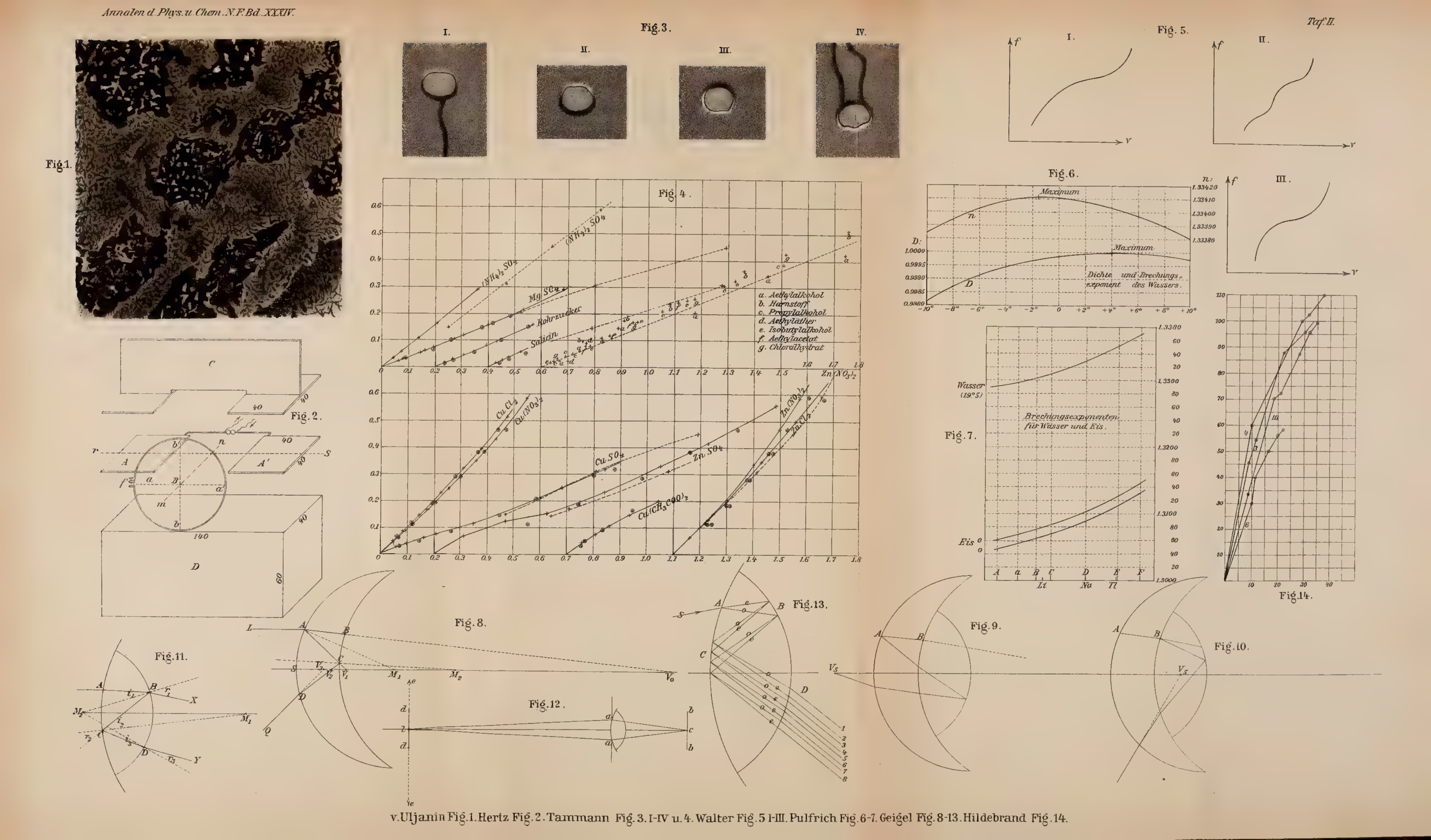
Bd. XXXIII. (A. Gockel) p. 710 unterste Zeile muss es heissen:

$$Q = \frac{dp}{d\vartheta} \times \frac{E}{J} \times \vartheta \quad \text{statt} \quad Q = \frac{dp}{d\vartheta} \times \frac{E}{J} \cdot$$

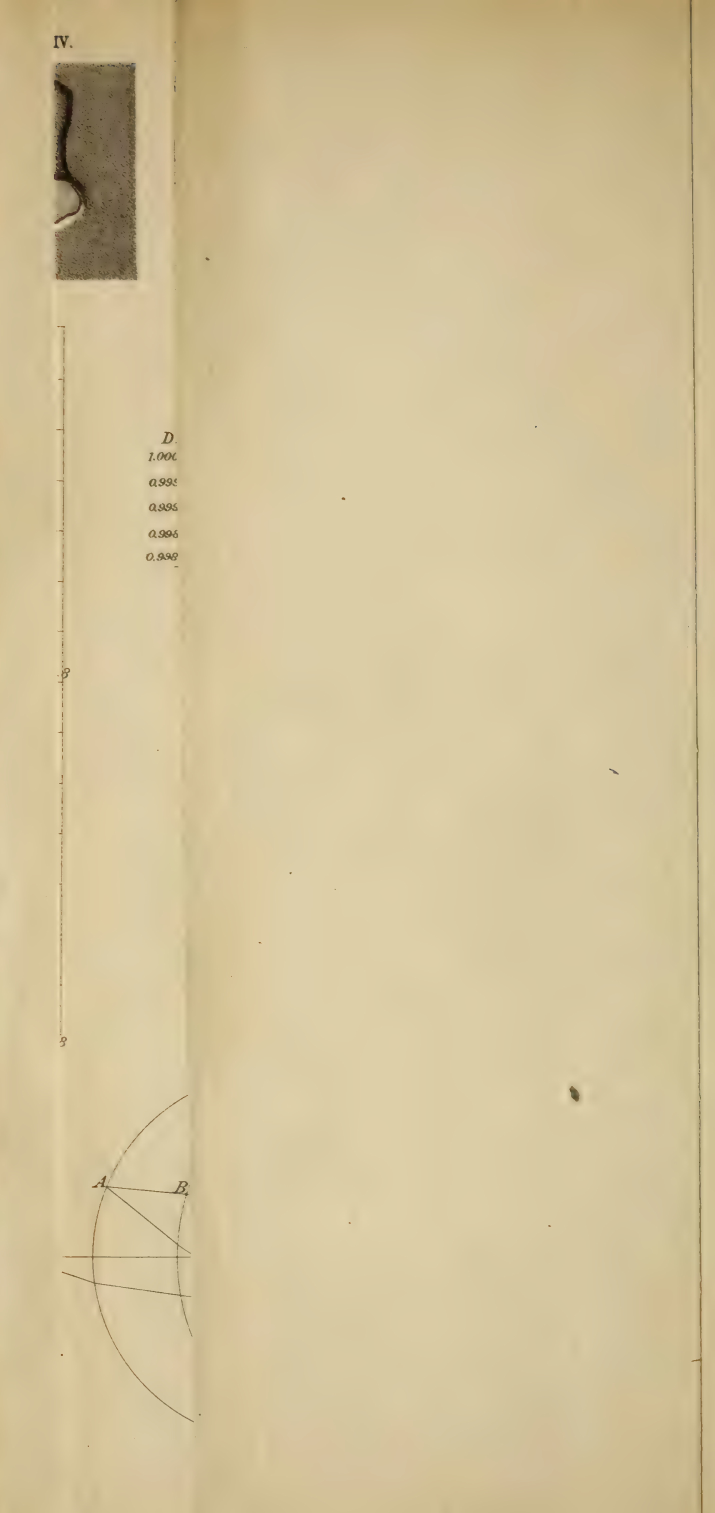
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

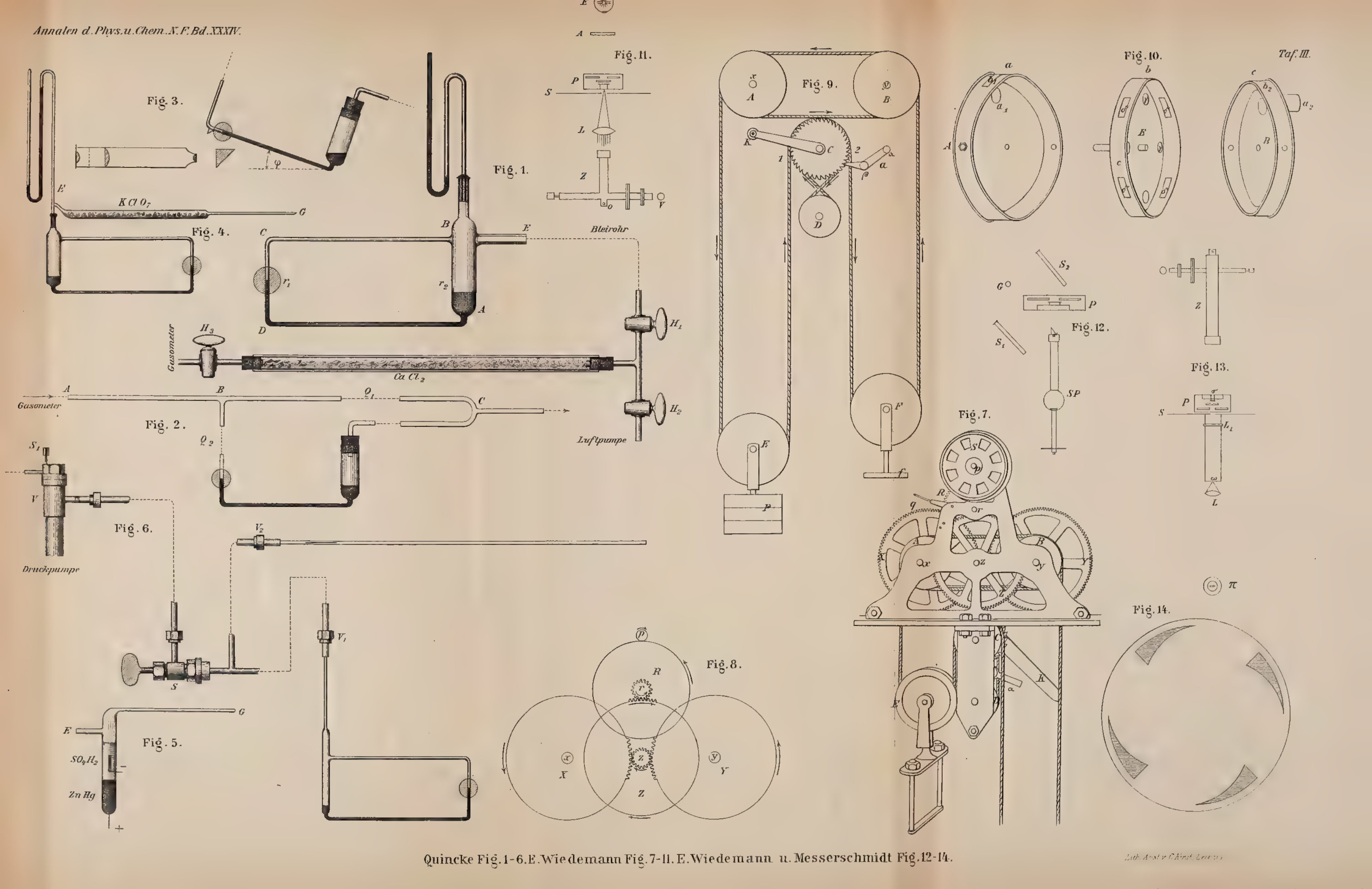


Blümcke Fig. 1-2. Ebert Fig. 3-5. Zehnder Fig. 6-10. Hertz Fig. 11-12. Auerbach Fig. 13. Henrichsen Fig. 14-20.

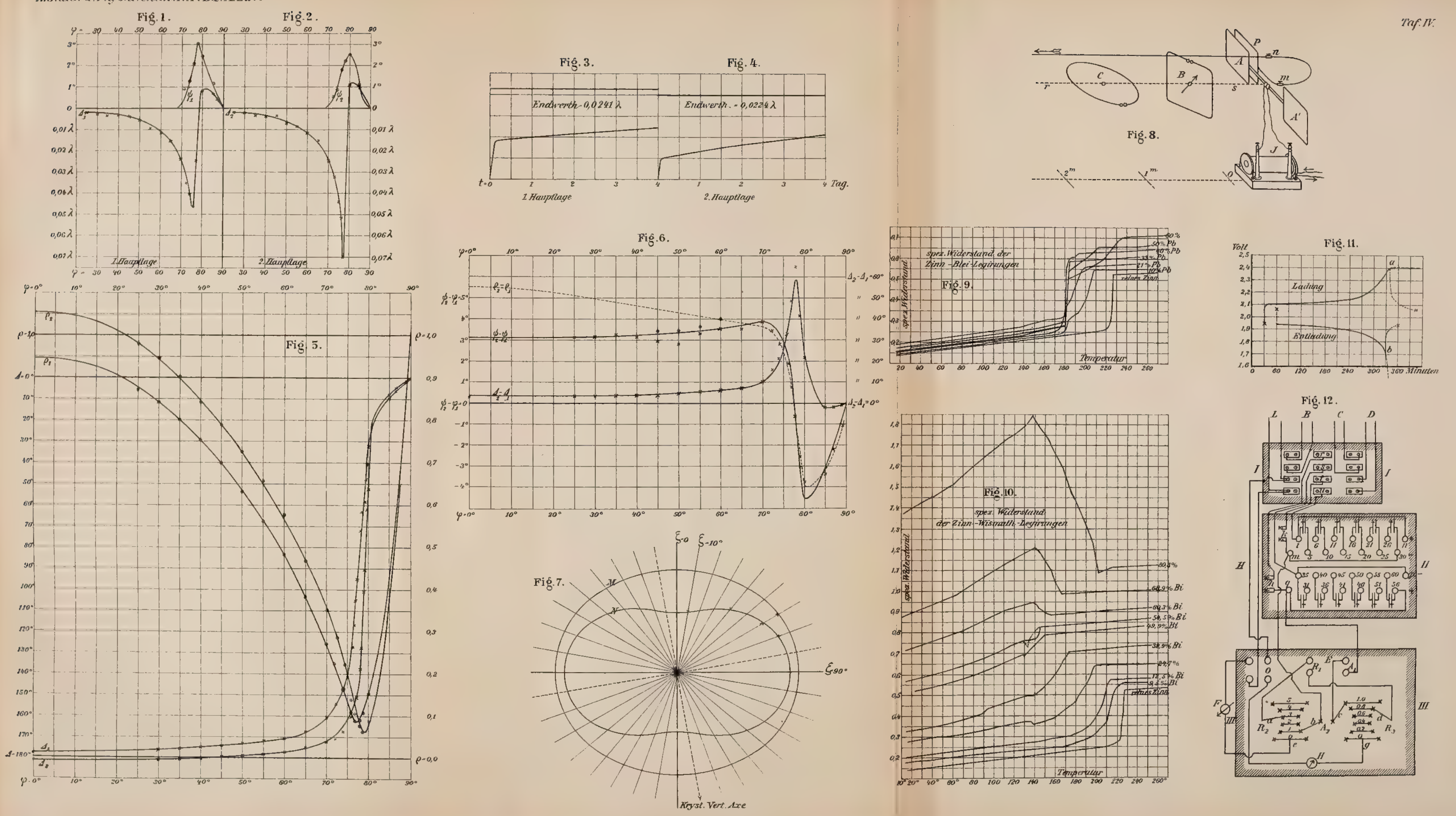


v. Uljanin Fig. 1. Hertz Fig. 2. Tammann Fig. 3. I-IV u. 4. Walter Fig. 5 I-III. Pulfrich Fig. 6-7. Geigel Fig. 8-13. Hildebrand Fig. 14.


IV.
D.
1.00
0.99
0.99
0.99
0.99
A.
B.



Quincke Fig. 1-6. E. Wiedemann Fig. 7-11. E. Wiedemann u. Messerschmidt Fig. 12-14.



Drude Fig. 1–7. Hertz Fig. 8. C. L. Weber Fig. 9–10. W. Kohlrausch Fig. 11–12.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.

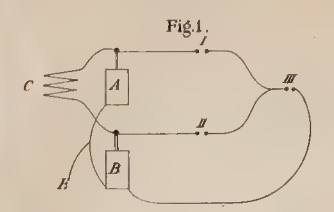


Fig. 1.

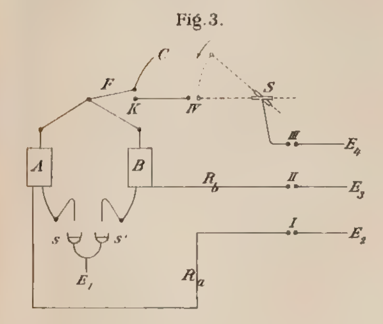


Fig. 3.

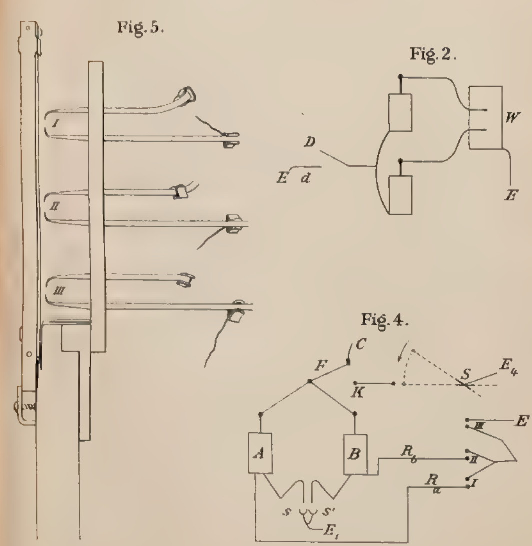


Fig. 5.

Fig. 2.

Fig. 4.

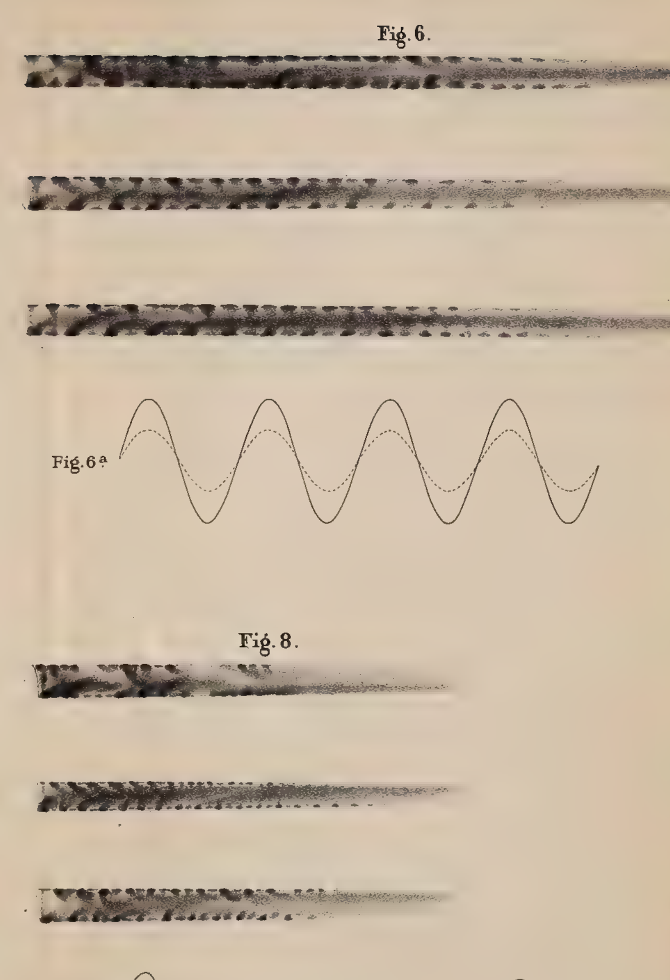

Fig. 6.

Fig. 6ª

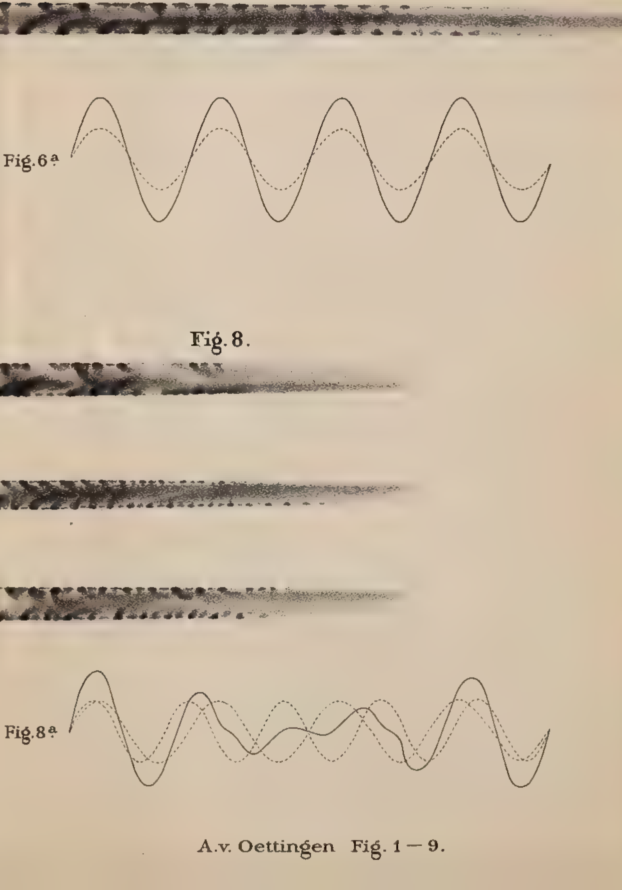

Fig. 8.

Fig. 8ª

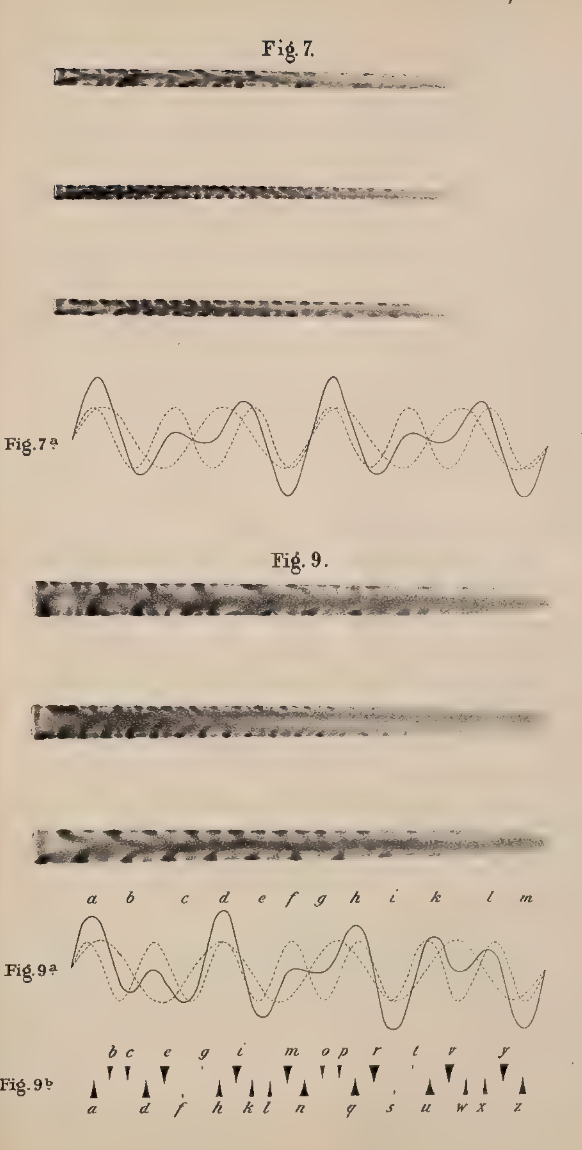


Fig. 7.

Fig. 7ª

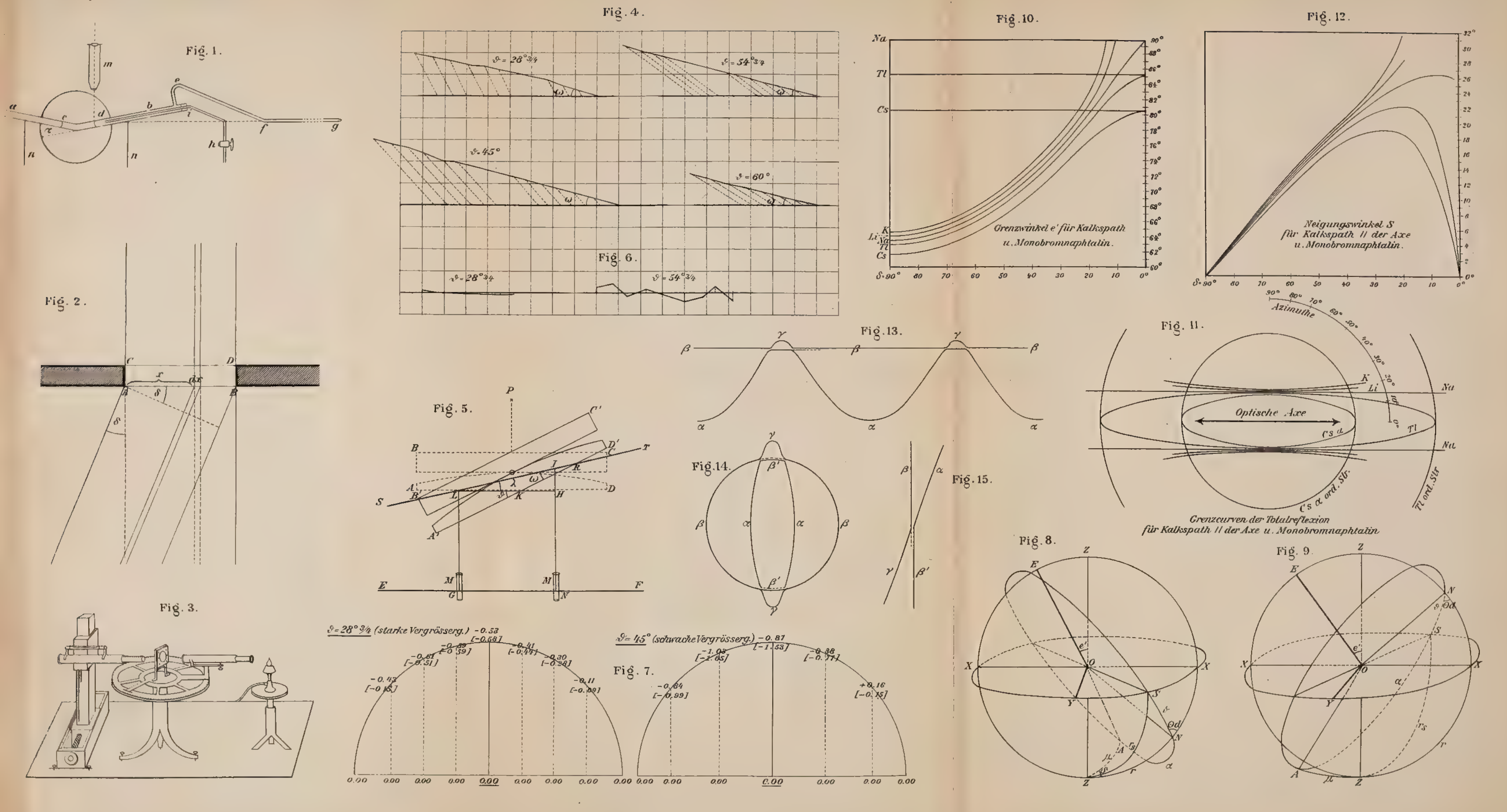
Fig. 9.

Fig. 9ª

Fig. 9ᵇ

A. v. Oettingen Fig. 1—9.

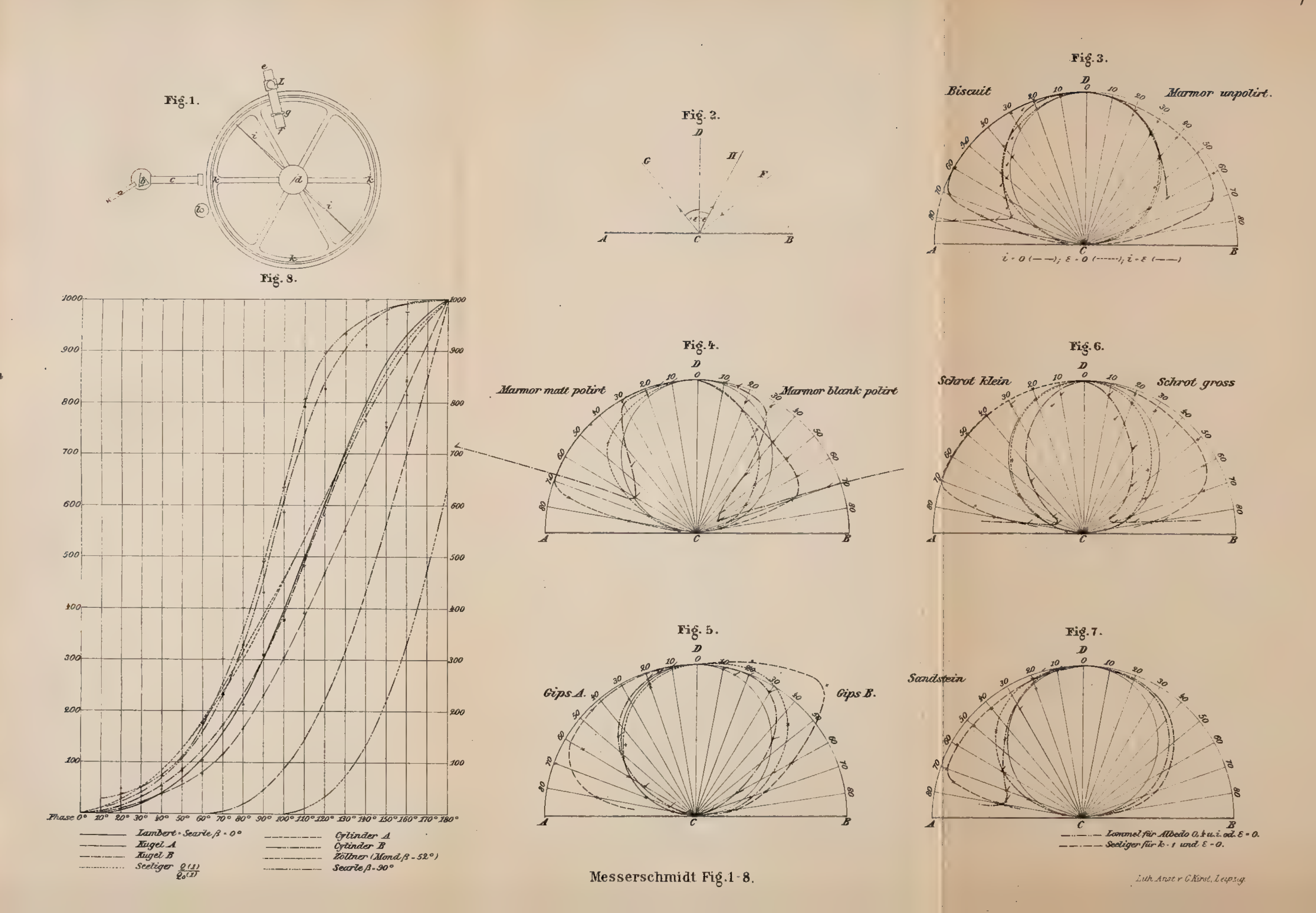
Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.



Töpler u. Hennig Fig. 1. Donle Fig. 2. Gumlich Fig. 3–7. Norrenberg Fig. 8–15.

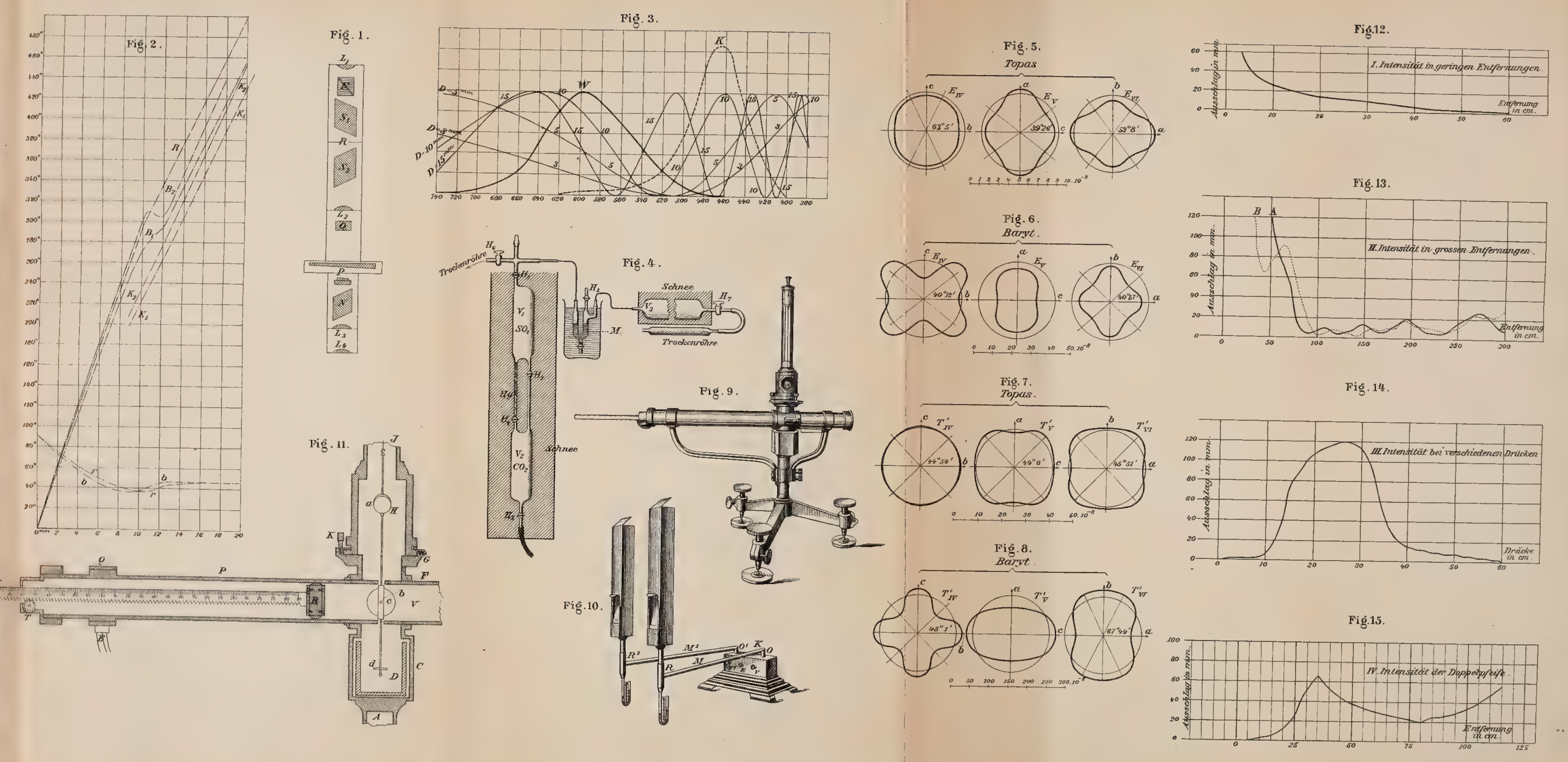
Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig





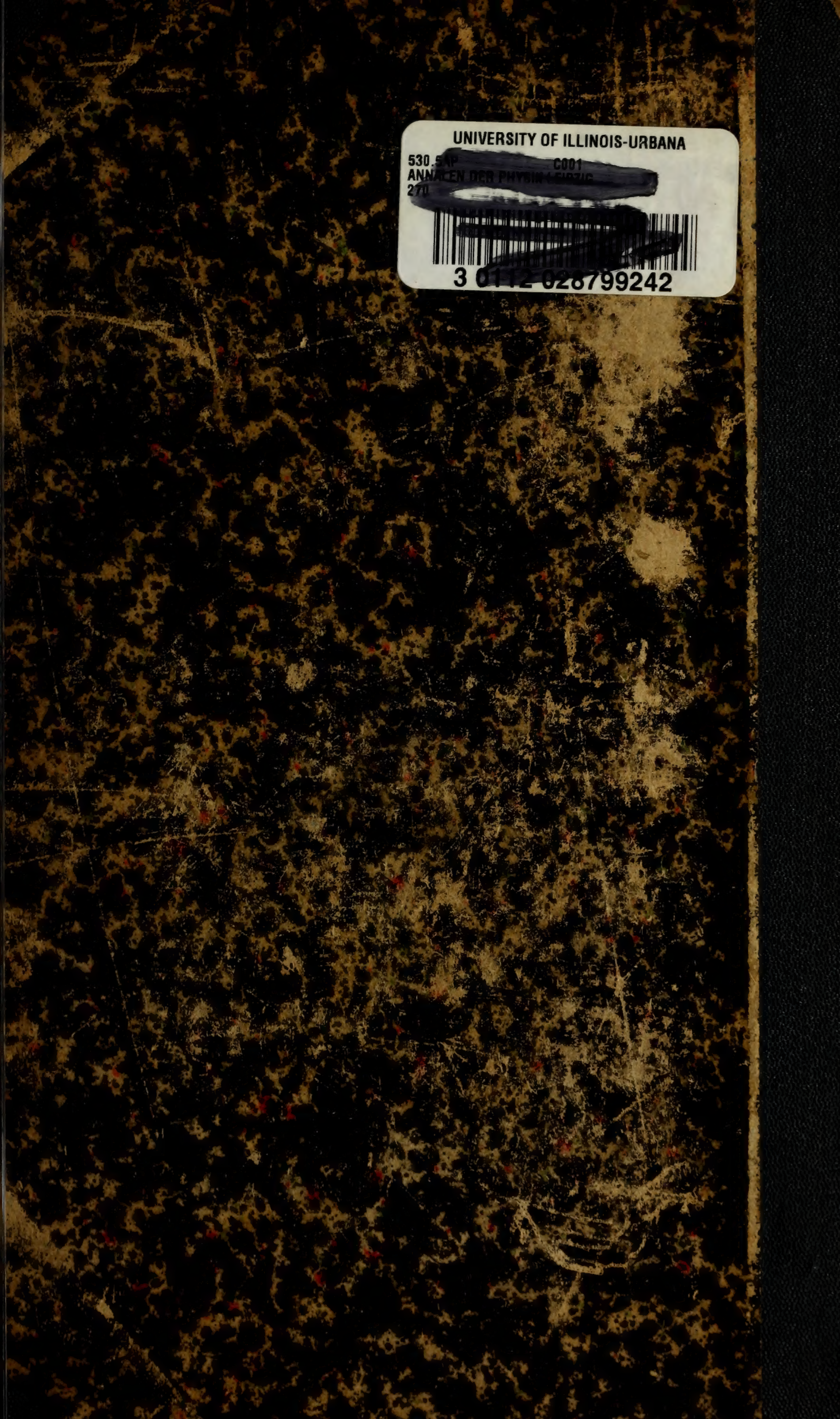
Messerschmidt Fig. 1–8.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.



Brodhun Fig. 1-3. Braun Fig. 4. Voigt Fig. 5-8. Grimsehl Fig. 9-15.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.


UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
530.5 [redacted]
270
[redacted]
3 [redacted] 028799242